

CLIPPEDIMAGE= JP408297413A  
PAT-NO: JP408297413A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08297413 A  
TITLE: IMAGE FORMING METHOD

PUBN-DATE: November 12, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ONO, MANABU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07123038

APPL-DATE: April 25, 1995

INT-CL\_(IPC): G03G015/08; G03G009/08 ; G03G009/083 ; G03G009/087

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent a sleeve ghost phenomenon and a blotch phenomenon, and to stably form a high-grade image without image fogging and middle omission for a long time.

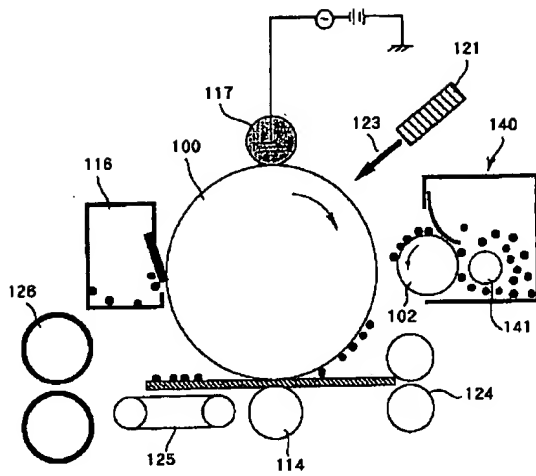
CONSTITUTION: A toner layer is formed on a toner carrier 102 opposed to an electrostatic latent image carrier 100, so that an electrostatic latent image is developed on the process. The coat amount per a unit area of the toner layer formed on the toner carrier 102 is  $w/\rho = 0.2 \text{ to } 0.8$  [ $w$ ; toner coat weight (mg), per toner carrier surface  $1\text{cm}^2$   $\rho$ ; toner true density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )] and the moving speed of the toner carrier surface on a developing area is 1.05 to 3.0 times as high as the moving speed of the electrostatic latent image carrier surface. The toner weight average diameter  $D_{44}$  ( $\mu\text{m}$ ) is  $3.5 \leq D_{44} \leq 6.5$ , and particle size distribution in which relation to the existence ratio N (number %) of particles having a size  $\leq 3.17\mu\text{m}$  on number particle size distribution

satisfies

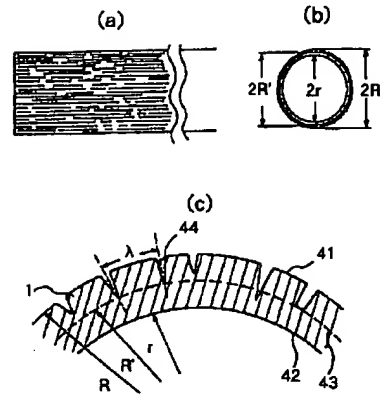
35--D<SB>4</SB>&times;5&le;N&le;180-D<SB>4</SB>&times;25 is  
provided.

COPYRIGHT: (C) 1996, JPO

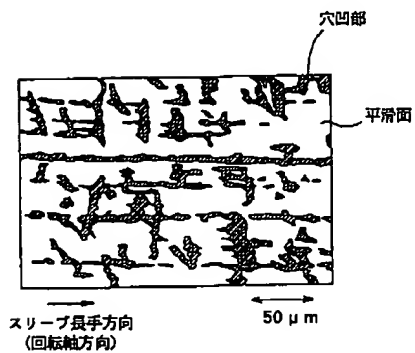
【図1】



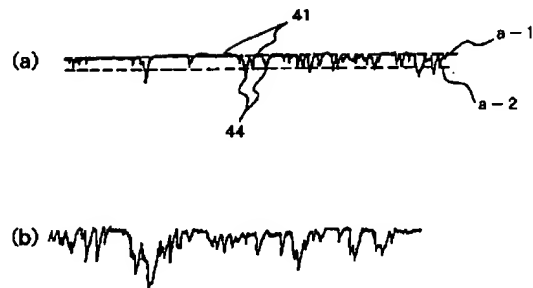
【図4】



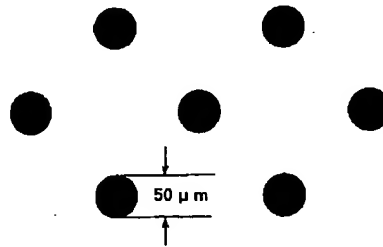
【図5】



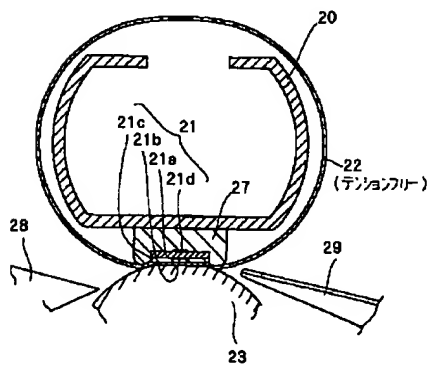
【図6】



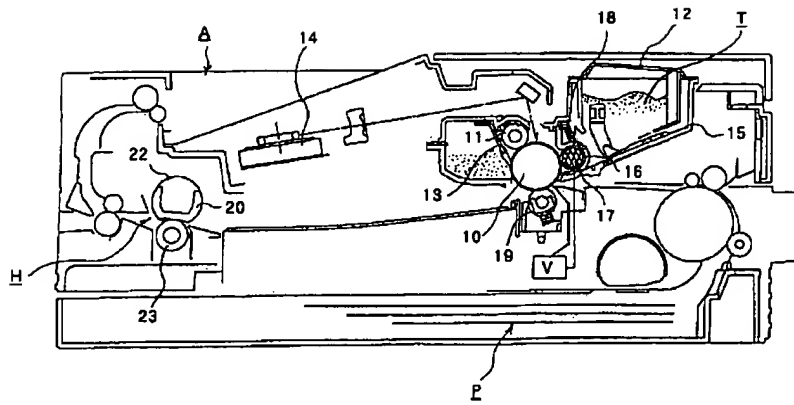
【图 12】



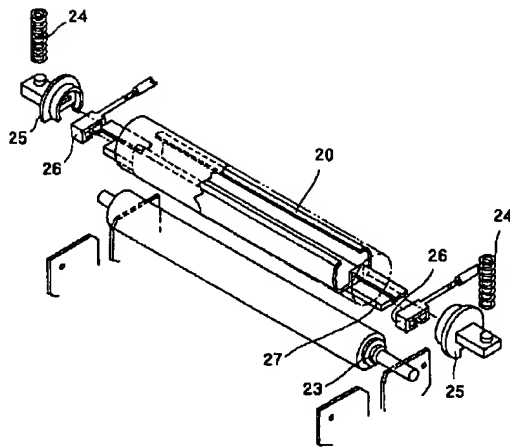
【☒11】



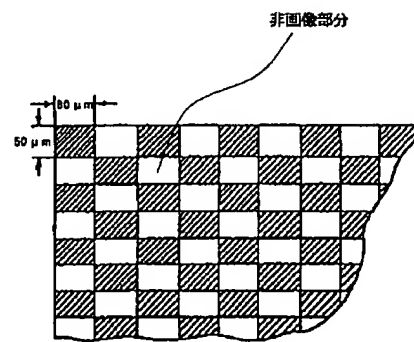
【図9】



【図10】



【図13】





JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP408297413A

PUB-NO: JP408297413A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08297413 A

TITLE: IMAGE FORMING METHOD

PUBN-DATE: November 12, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ONO, MANABU

INT-CL (IPC): G03G015/08; G03G009/08 ; G03G009/083 ;  
G03G009/087

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent a sleeve ghost phenomenon and a blotch phenomenon, and to stably form a high-grade image without image fogging and middle omission for a long time.

CONSTITUTION: A toner layer is formed on a toner carrier 102 opposed to an electrostatic latent image carrier 100, so that an electrostatic latent image is developed on the process. The coat amount per a unit area of the toner layer formed on the toner carrier 102 is  $w/\rho = 0.2$  to  $0.8$  [ $w$ : toner coat weight (mg) per toner carrier surface  $1\text{cm}^2$  &  $\rho$ : toner true density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )] and the moving speed of the toner carrier surface on a developing area is 1.05 to 3.0 times as high as the moving speed of the electrostatic latent image carrier surface. The toner weight average diameter  $D_4$  ( $\mu\text{m}$ ) is  $3.5 \leq D_4 \leq 6.5$ , and particle size distribution in which relation to the existence ratio  $N$  (number %) of particles having a size  $\leq 3.17 \mu\text{m}$  on number particle size distribution satisfies  $35 - D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 2$  is provided.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-297413

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/08	5 0 7		G 0 3 G 15/08	5 0 7 L 5 0 7 D
9/08			9/08	
9/083				3 0 1
9/087				3 0 2

審査請求 未請求 請求項の数25 F D (全 87 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-123038

(22)出願日 平成7年(1995)4月25日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 大野 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 スリープゴースト現象やブロッチ現象の発生を未然に防ぎ、画像カブリや中抜けのない高品位な画像を長期にわたって安定して形成できる。

【構成】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像を現像する工程において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、 $w/\rho=0.2\sim0.8$  [ $w$ :トナー担持体表面1cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート重量(mg)  $\rho$ :トナー真密度(g/cm<sup>3</sup>)] かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~3.0倍の速度であり、トナーの重量平均径 $D_4$ ( $\mu\text{m}$ )が、 $3.5\leq D_4\leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における $3.17\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合 $N$ (個数%)との関係が、 $35-D_4\times 5\leq N\leq 180-D_4\times 25$ を満足する粒度分布を有する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$$w/\rho = 0.2 \sim 0.8$$

〔w；トナー担持体表面1 cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート重量 (mg)〕

ρ；トナー真密度 (g/cm<sup>3</sup>)〕を満たすように設定され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05～3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度Ra (μm)が1.5以下であり、

該トナーの重量平均径D<sub>4</sub> (μm)が、3.5 ≤ D<sub>4</sub> ≤ 6.5であり、且つ、個数粒度分布における3.17 μm以下の粒子の存在割合N (個数%)との関係が、35 - D<sub>4</sub> × 5 ≤ N ≤ 180 - D<sub>4</sub> × 25

を満足する粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該トナーは、少なくとも結着樹脂とワックス成分を含有する組成物で形成されており、

(a) 該組成物中の揮発成分が0.1重量%未満であり、

(b) 該ワックス成分が示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、

i) 昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、

ii) 該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有する

ことを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該ワックス成分が下記一般式

R-Y

〔R：炭化水素基を示す。Y：水酸基、カルボキシル基、アルギルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。〕を有するGPCによる重量平均分子量が3000以下の化合物を60重量%以上含有することを特徴とする請求項2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該トナーが磁性粒子粉末を含有しており、該トナーの空隙率が0.50～0.70の範囲であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該磁性粒子粉末として磁性酸化鉄粒子を用いており、

(a) 該磁性酸化鉄粒子が、鉄元素(Fe)を基準として、0.2～3.0重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、

(b) 該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が0.8～6.0の範囲であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

2

【請求項6】 該磁性酸化鉄粒子が反応性を有する表面改質剤により粒子表面が被覆処理されていることを特徴とする請求項4又は5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$$w/\rho = 0.2 \sim 0.8$$

〔w；トナー担持体表面1 cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート重量 (mg)〕

ρ；トナー真密度 (g/cm<sup>3</sup>)〕を満たすように設定され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05～3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度Ra (μm)が1.5以下であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性粒子粉末を含有しており、該磁性粒子粉末が、

(a) 反応性を有する表面改質剤により粒子表面が被覆処理されている磁性酸化鉄粒子を用いており、

(b) 該磁性酸化鉄粒子が、鉄元素(Fe)を基準として、0.2～3.0重量%のケイ素元素(Si)を含有しており、

(c) 該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比が0.8～6.0の範囲であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 該磁性酸化鉄粒子の表面平滑度が0.3～8.0の範囲であることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

30 【請求項9】 該磁性酸化鉄粒子の高密度が0.8 g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする請求項4乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 該磁性酸化鉄粒子の比表面積が15.0 m<sup>2</sup>/g以下であることを特徴とする請求項4乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 該磁性酸化鉄粒子がアルミニウム元素(Al)に換算して、0.01～2.0重量%のアルミニウム化合物を含有することを特徴とする請求項4乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

40 【請求項12】 該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Al原子比が0.3～10.0の範囲であることを特徴とする請求項4乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナー中の結着樹脂のテトラヒドロフラン(THF)可溶分により測定されるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の分子量分布において、分子量2000～3万の領域にメインピークを形成する低分子量重合体成分と分子量5万を超える領域にサブピーク、又は、ショルダーを形成する高分子量重合体成分とを含有することを特徴とする請求項1乃至1

50

3

2のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナー中の結着樹脂は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量1000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比が0.5~25%の範囲であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナー担持体の表面が、その外周径を決定する面に対して凹部を持った粗面からなり、該粗面が少なくとも平面を有し、該平面が不均一に分散しており、該平面の面積占有率が5~80%の範囲であることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該トナー担持体の表面が、トナー担持体の軸方向に長い微小幅の溝と微細凹部とが混在していることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 該トナー担持体と対向して弾性体から成るブレードを当接することを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該静電潜像担持体とトナー担持体がある一定の間隙を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、被帯電体に帯電を行う帯電工程と、帯電された被帯電体に静電荷像を形成する工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を被帯電体上に形成する現像工程と、被帯電体上のトナー像を中間転写体を介して、または、介さずに転写材へ転写する転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該帯電工程が、帯電部材を被帯電体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、被帯電体を帯電することを特徴とする請求項1乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

4

【請求項24】 該静電潜像担持体上の静電潜像をトナーにより現像し、転写装置を介して該現像画像を転写材へ静電転写する工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが当接することを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法の如き画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報（米国特許第3,666,363号明細書）及び特公昭43-24748号公報（米国特許第4,071,361号明細書）等に記載されているごとく、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて、紙のごとき転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧などにより定着し、複写物またはプリントを得るものであり、更に感光体に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、ファープラシ現像法、液体現像法等、多数の現像法が知られている。これらの現像法において、特にトナー及びキャリアを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という二成分現像剤にまつわる問題点を有する。

【0004】かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】米国特許第3,909,258号明細書には電氣的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する

方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性トナー担持体（例えば現像スリーブ）上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電像を有する静電像担持体に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、記録体表面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブより磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部と磁性トナー粒子との間のクローン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電像担持体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【0006】静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度がおそい、現像画像の濃度が十分に得られていない等の問題点を有している。

【0007】高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリーブ等との摩擦等により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦電荷を有する磁性トナーで静電像を現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易い、帯電した磁性トナー粒子はスリーブとの間のクローン力が強まりスリーブ上で凝集し易い等の問題点を有している。

【0008】特開昭55-18656号公報（対応米国特許Nos. 4395476及び4473627）において、上述の問題点を除去した新規なジャンピング現像方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでスリーブ上の磁性トナー層を静電像に近接させて現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の凝集をとくとともにスリーブと十分に摩擦せしめていること、等によって優れた画像が得られるものである。

【0009】また、スリーブ上のトナー薄層は静電像担持体と接触していないため、該静電像担持体に安価で大量生産が容易であるものの表面強度に劣る有機感光体を用いた場合でも寿命が長く、高速化にも適応可能となる。このため、昨今では、上記の如き電子写真法を用いた機器として従来からの複写機以外にレーザービームプリンター（LBP）やレーザーファクシミリ等で広く用いられている。

【0010】特にプリンターやファクシミリでは画像形成装置部分を小さくすることが望まれるため、一成分磁性トナーを用いた現像装置が使用されることが多い。

【0011】こうした中、上記の如きプリンターやファクシミリでは高解度への要求も高まっている。例えば、当初200～300dpi（dot per inch）であった解像度が400～800dpi、更には1200dpiとなりつつある。また、複写機についても同様に、デジタル化による高機能化が進み、やはり高解像・高精細の現像方法が強く要求されつつある。

【0012】ところで、一成分現像方式は、現像時にトナーが鎖状（一般には「穂立ち」と呼ばれている）となって現像される為、画像横方向の解像度が縦方向に比べて悪くなり易く、また、ベタ黒画像に比べライン画像上へはトナーの飛翔量が過多となり、トナー消費量が増大し画像の忠実再現性や経済性に劣る傾向にある。一方、トナーによる顕画像化に際し、トナーが画像部から穂の状態のままはみ出す尾引き現象や画像周辺部へのトナーの飛び散り現象を生じ、解像度低下の一因となっている。

【0013】そこで、画像再現性をより向上させる方法として、スリーブ上へのトナー塗布をきわめて薄くし、磁性トナーの穂立ちをより短くすることが必要となる。しかしながら、従来のトナーにおいては、この方法はトナーとスリーブとの摩擦帯電が過剰となり、必要以上に帯電したトナーはスリーブとのクローン力が上がり、現像が困難となるばかりか、過剰に帯電したトナー同士との凝集によりスリーブ上にトナーの塗布ムラを生じるブロッコ現象や、他のトナーの帯電を阻害することに起因するスリーブゴースト現象等が発生し易くなる。

【0014】更に、上記の現像方法に用いる絶縁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

【0015】より詳細に言えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジャンピング現像方法においては、長期間の繰り返しの現像工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含有する現像剤の流動性が低下し、十分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となり画像濃度低下やブロッコ現象を生じやすく、また、低温低湿環境において、カブリ現象やスリーブゴースト現象が発生しやすく、画質上の問題点となりやすい。磁性トナー粒子を構成している結着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー粒子表面から磁性体が取れて、トナー画像の濃度低下等の悪影響を与える傾向がある。

【0016】磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均

一である場合には、磁性体を多く含有する粒径の小さな磁性トナー粒子がスリーブ上に蓄積し、上述の如き問題点が顕著となる。

【0017】これに対し、磁性体の改良が種々提案されている。

【0018】従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関し、特開昭62-279352号公報（対応米国特許No. 4, 820, 603）、特開昭62-278131号公報（対応米国特許No. 4, 975, 214）においては、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄粒子は、意識的にケイ素元素を磁性酸化鉄粒子の内部に存在させているが、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの流動性に、いまだ改良すべき点を有している。

【0019】特公平3-9045号公報（対応欧州特許出願公開EP-A187434）においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がされている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄粒子内部にケイ素元素が多く分布し、磁性酸化鉄粒子表面におけるケイ素元素の存在量が少なく、磁性トナーの流動性改良が不十分となりやすい。

【0020】特開昭61-34070号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄粒子は、表面近傍にSi元素を有するものの、Si元素が四三酸化鉄粒子表面近傍に層を成して存在し、表面が摩擦のごとき機械的衝撃に対し弱いという問題点を有している。

【0021】本発明者らは、以上の問題点を解決すべく、特開平5-72801号公報（対応欧州特許出願公開EP-A533069）において、磁性酸化鉄粒子中にケイ素元素を含有し、かつ、磁性体粒子表面近傍に、全ケイ素元素含有率の44～84%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーを提案した。

【0022】しかしながら、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性や結着樹脂と該磁性酸化鉄粒子との密着性は、改良されたものの、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子においては最表面にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が増加するために、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高温環境下に長期に放置した後では、摩擦帯電特性がかなり低下する傾向にあった。

【0023】さらに、特開平4-362954号公報（対応欧州特許出願公開EP-A468525）では、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0024】さらに、特開平5-213620号公報で

は、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化鉄粒子、また、特開平6-130718号公報では、シリカ微粒子を磁性酸化鉄粒子に添加混合し、該磁性酸化鉄粒子表面に固着させる製造方法が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0025】他方、磁性粒子粉末の表面を有機化合物等により被覆処理することも種々知られている。例えば、特開昭54-122129号公報ではシラン化合物、また、特開昭55-28019号公報ではチタンカップリング剤を用い、各々有機溶剤中で表面被覆処理を行う方法が開示されている。しかし、これらの方法では、有機溶剤を除去する際、得られる磁性粒子粉体は強固な凝集体を生じる。この為、トナー組成物中への均一分散が困難となり、トナーの帯電不良や磁性粒子粉体のトナーからの脱離現象の原因となる。また、上記の如き製造方法では反応溶液中の処理剤の反応効率は低い為、経済性に劣ると共に磁性粒子粉体表面を被覆していない未反応の処理剤が偏在し、画像形成方法とのマッチングに支障を来す。

【0026】また、特開平3-221965号公報では、ホイール型混練機、又は、かいらい機を用いて磁性粒子粉体の表面をカップリング剤の如き処理剤で処理する方法が開示されている。この方法だと磁性粒子粉体の凝集体を生じることなく均一に被覆することが可能であるが固定化率が低くなる。固定化率を高める為磁性粒子粉末表面のOH基を増やしたり、処理強度を強めると磁性粒子粉末中のFeO量が減少し、黒色度が十分とならない。

【0027】これに対し、特開平6-230604号公報等では、予め疎水化処理された酸化物微粒子を同様の方法で固定化する方法が提案されているが、該酸化微粒子の固着力が弱い為、トナー製造時に混練強度に制約を受けたり、トナーの耐久性に問題を有していた。

【0028】ところで、これまで、転写されずに感光体上に残った未転写トナーは、種々の方法でクリーニング除去された後、いわゆる「廃トナー」として回収、排出され、再度使用されることはなかった。該廃トナーは廃棄物（廃プラスチック）として処理される為、資源の有効利用や該廃棄物の低減、更には生活環境への配慮等の観点より、該廃トナーを再使用する、いわゆるトナーリユースに対する検討が広く行われている。該廃トナーの再利用が可能となれば、上記の如きトナーの有効利用のみならず画像形成装置のコンパクト化等、その他のメリットも考えられる。

【0029】しかし、実際には、該廃トナーの再利用を行うと、画像濃度の低下やカブリ現象等の発生により画像品質に悪影響を及ぼしたり、画像形成装置とのマッチングに不具合を生じた。

【0030】したがって、上記の如きトナーリユースに

適用されるトナーには、従来よりトナーに望まれた現像性、環境安定性、低温定着性、耐オフセット性、及び、保存性等の各特性の他に、外力に対する機械的強度や耐久性、更には、廃トナーの現像部分への搬送性に優れることも要求されてくる。

【0031】上記に挙げた様なトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれている。この様な状況下、各トナー構成材料の果たす役割は大きく、高機能化が求められると共に、トナーの優れた特性を引き出す画像形成システムの設計が重要となっている。しかし、上記問題点について包括した統括的対応について未だ十分なものはない。

#### 【0032】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を大幅に改良し、高品位な画像を長期にわたって安定して実現し、感光体や現像剤担持体に悪影響を及ぼさない、電子写真プロセスに高度に適用を可能とし、トナーの優れた特性を引き出す画像形成方法を提供するものである。

#### 【0033】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者等は、鋭意検討の結果、スリーブ上のトナー層の形成状態と該トナーの呈する粒度分布を精密に制御することにより、微小ドットの再現性に優れた高品位な画像を、長期にわたって形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0034】すなわち、本発明は、静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$$w/\rho = 0.2 \sim 0.8$$

〔 $w$ ：トナー担持体表面1cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート重量（mg）

$\rho$ ：トナー真密度（g/cm<sup>3</sup>）〕を満たすように設定され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05～3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度 $R_a$ （ $\mu\text{m}$ ）が1.5以下であり、該トナーの重量平均径 $D_4$ （ $\mu\text{m}$ ）が、 $3.5 \leq D_4 \leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合 $N$ （個数%）との関係が、

$$35 - D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 25$$

を満足する粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0035】本発明の画像形成方法の一例を図に沿って具体的に説明する。

【0036】図1において、100は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写

ローラー114、クリーナ116、レジスタローラー124等が設けられている。そして感光ドラム100は一次帯電ローラー117によって-800Vに帯電される。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光ドラム100に照射することによって露光される。感光ドラム100上の静電潜像は現像器140によって一成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光ドラムに当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される（印加直流電圧2kV）。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、静電潜像担持体上に一部残されたトナーはクリーニング手段116によりクリーニングされる。

【0037】現像器140は図2に示すように感光ドラム100に近接してアルミニウム、ステンレス等非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体102（以下現像スリーブと称す）が配設され、感光ドラム100と現像スリーブ102との間隙は図示されないスリーブ/ドラム間隙保持部材等により約300 $\mu\text{m}$ に維持されている。また、現像器内には攪拌棒141が配設されている。現像スリーブ内にはマグネットローラー104が現像スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但し、現像スリーブ102は回転可能である。マグネットローラー104には図示の如く複数の磁極が具備されており、 $S_1$ は現像、 $N_1$ はトナーコート量規制、 $S_2$ はトナーの取り込み/搬送、 $N_2$ はトナーの吹き出し防止に影響している。現像スリーブ102に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現像スリーブ102に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光ドラム100と現像スリーブ102との間に現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナーは静電潜像に応じて感光ドラム100上に飛翔し可視像となる。

【0038】図3はトナーリユース機構を有するものである。すなわち、感光ドラム上の未転写トナーを感光ドラムに当接しているクリーナー116の弾性ブレード212によりかき落としたあと、クリーナーローラーによってクリーナー内部へ送り、さらにクリーナースクリュー204を経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ206によってホッパー209を介して現像器140に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムである。

【0039】以下、本発明の詳細を説明する。

【0040】本発明の画像形成方法では、静電潜像担持体と対向したトナー担持体の表面粗度 $R_a$ （ $\mu\text{m}$ ）を1.5以下とし、該トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりの量を $w/\rho = 0.2 \sim 0.8$ と極めて少量となるように設定すると共に、該トナーの重量平均径 $D_4$ （ $\mu\text{m}$ ）が $3.5 \leq D_4 \leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の存



11

在割合N(個数%)との関係が、 $35-D_4 \times 5 \leq N \leq 180-D_4 \times 25$ となるように調整した上で、現像領域におけるトナー担持体の表面移動速度を、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05~3.0倍と高く設定することにより、温度、湿度の環境による影響が少なく、常に安定した均一な帯電量のトナーコート層が得られ、ブロッチが発生せず、カブリが少なく、細線の再現性に優れ、飛び散り、尾引きのない高品位な画像が長期の耐久においても安定に得ることができる。

【0041】また、高速のプロセススピードで本発明の構成を適用しても、トナー担持体、静電潜像担持体へのトナー融着等による劣化やトナー自体の劣化が少なく、非常に安定した耐久性を示す。

【0042】以上のような効果が得られる理由は、必ずしも明確ではないが以下のように推定される。

【0043】すなわち、本発明に係るトナー担持体の表面粗度Ra(μm)を1.5以下にすることで該トナー担持体上のトナー層が薄層化される。この時、該トナーの粒度分布を上記範囲に調整することで該トナー担持体上のトナー層中のトナーの総表面積が最適化するので、過剰に帯電することなくシャープなトリボ分布を呈する良好な状態となり得る。また、該トナー担持体上のトナー層は薄層化されている為、該トナー担持体表面の移動に伴い、相乗的に攪拌効果を享受することが可能となり、該トナーは凝集体を生じることなく、該トナー担持体上で非常に短い穂立ちを形成する。これにより、上記の如き種々の問題は未然に防止・抑制され、忠実な画像形成が達成された。

【0044】本発明では、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量を該トナー担持体の表面粗度Ra(μm)と後述するトナー層規制手段とにより、

$$w/\rho = 0.2 \sim 0.8$$

[w: トナー担持体表面1cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート重量(mg)

ρ: トナー真密度(g/cm<sup>3</sup>)]と極めて少量となるように設定する。

【0045】トナー担持体上に形成されるトナー薄層の単位面積当たりのコート量と、トナー真密度の関係w/ρが0.2未満の場合は、トナー担持体上のトナーの帯電が過剰となるため、スリーブとのクーロン力が高まり、現像が困難となり画像濃度低下を生じる。また、ブロッチ現象やスリーブゴースト現象を引き起こし易くなる。逆にw/ρが0.8を超える場合は、穂が長くなり、画像上でのトナーの尾引きや飛び散りが改善されず好ましくない。

【0046】なお、トナー真密度は乾式自動密度計(アキュピック1330、島津製作所(株)社製)により測定した。

【0047】本発明では、トナー担持体の表面移動速度

12

を静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05~3.0倍となるように設定することで、該トナー担持体上のトナー層は適度な攪拌効果を受ける為、静電潜像の忠実再現が良好なものとなる。

【0048】該トナー担持体の表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満であると、該トナー層の受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生、促進され、好ましくない。

【0049】本発明では、トナー担持体の表面粗度Ra(μm)を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0050】該表面粗度Raを1.5以下とすることでトナー担持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなる為、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。

【0051】該トナー担持体の表面粗度Raが1.5を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されない為画質の向上は望めない。

【0052】本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JISB 0601」に基づき、表面粗さ測定器(サーフコーダSE-30H、株式会社小坂研究所社製)を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さaとして2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線をy=f(x)で表わした時、次式によって求められる値をマイクロメートル(μm)で表わしたものをいう。

【0053】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0054】本発明に用いられるトナー担持体としては、たとえばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属、樹脂等のコートをして良く、樹脂や金属類、カーボンブラック、帯電制御剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0055】更に、本発明に用いられるトナー担持体の表面粗さ形状を以下の如く制御することで本発明の画像



形成方法に好ましく用いられる。すなわち、該表面粗さ形状がその外周径を決定する面に対して、凹部を持った粗面からなり、該粗面が少なくとも不均一に分散した平面を有し、現像スリーブ外周表面積 $S$ =スリーブ直径 $(2R) \times \pi \times$ 現像剤塗布部長さ $(l)$ に対して、該平面の面積占有率が5~80%、より好ましくは10~60%となるように制御される。該占有率を上記範囲とすることでトナー担持体上のトナーとの接触帯電と搬送能力のバランスが良好なものとなる。また、適度に平面を有しているのでトナー層を薄層化した場合、トナー担持体表面の自己クリーニング性も向上し、トナーの固着等の汚染が防止される。上記の如き効果は、トナーの粒径が小径化する程有効なものとなる。

【0056】図4に本発明に好適なトナー担持体(現像スリーブ)の構成の一例を示す。図4(a)に示すように、現像スリーブの長手方向(回転軸方向)に対して平行にすじ状に粗れた面が目視によって観察される。図4(b)において、 $2R$ は現像スリーブの外径、 $2r$ は内径で、 $2R'$ は現像スリーブ外径表面に形成された凹部先端部を網絡した平均径を意味する。図4(c)は、図4(b)の詳細な説明をする為の拡大図で、曲線41は、スリーブ外径を表すその表面を示しており、ほぼなめらかな曲線からなる平面を意味している。また、44はスリーブ外径表面に形成された凹部を表しており、図に示されているように先端部が細くなった形状を呈しているが、これに加えて先端部が平坦であるような構造部全体が井戸形状であってもかまわない。

【0057】この凹部による表面粗度 $R_z(\mu m)$ は0.1~10、好ましくは0.2~8.0であることが望ましい。ここで言う表面粗度 $R_z$ は、前出の「JIS B0601」による十点平均粗さ $(\mu m)$ に相当する。

【0058】また、図4(c)における $\lambda$ は、上記凹部間の平均ピッチであり、 $\lambda=1\sim200\mu m$ であることが好ましく、前出の表面粗さ測定器等で測定される。

【0059】上記構成の現像スリーブは、絞りしごき法(Drawing & Ironing法)等により好適に製造することが出来る。一例として図5の概略的拡大図に見られる様に微視的な平面形状と凹部が配列されており、現像スリーブ長手方向に対して溝状の凹部が全域にわたって存在し、平面状態を形成した表面に凹部のみが不規則に散在する。これによりトナーの帯電性と搬送性が向上する。

【0060】本発明における現像スリーブの表面粗さ形状は、前記D-I法による加工工程でのダイスの硬度、表面粗さ、形状や潤滑油のグレードなどによって凹凸の状態を制御出来、所望のものが得られる。

【0061】D-I法による絞り加工工程では、図7で示されるようにケイ素、鉄、マンガン等が微量含有されたアルミニウム合金の板体を押え73によって円開口を

有するダイス72に対して固定し、この板体をポンチ74によって押してダイス72の開口を通して絞り、カップ状の第1素材円筒71を形成する。

【0062】図8で示されるしごき加工工程で、第1素材円筒71は支持部材81に支持され、ポンチ82で矢印方向に押される。再絞り用ダイス83、しごき用第1ダイス84、しごき用第2ダイス85、しごき用第3ダイス86が配置され、ダイス83、84、85、86はこの順に径が小さくなっている円形開口を夫々有している。第1素材円筒71はポンチ82によって押されて各ダイスを通過するが、各ダイスにおいて外周がしごかれ、径が順次小さくなって行き、所望の現像スリーブが得られる。尚、87はストッパーである。

【0063】図6(a)に上記D-I法で得られた現像スリーブの表面粗さ形状の一例を示す。破線a-1は、スリーブ外周表面を示す測定値の山側の先端部分を網絡したものである。また、破線a-2は、スリーブ外周表面凹部の先端部を示す測定値の谷側の先端部分を平均して網絡したものである。

【0064】この図から明らかなように、スリーブ外周表面を形成する破線a-1では、部分的に不連続となっており、その不連続部分に凹部を生じることによって、粗れた面を形成している。

【0065】このとき、図中の41は微小な平面を表わしており、本発明でいうところの平面を意味している。すなわち、該平面とはハルス状の波形44に対して比較的滑らかな面41のことをいい、従来の現像スリーブの表面粗さ形状を示す図(b)と区別される。

【0066】本発明に係るトナー担持体は、上記の如き表面粗さ形状を呈する範囲でサンドブラスト法、ビーズブラスト法、エッチング法、アルマイト法等の周知の表面処理方法との組み合わせにより製造することが可能である。

【0067】上記トナー担持体表面に形成されるトナー層の薄層化を容易にする為のトナー層規制手段として、該トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配するか、弾性体からなるブレードを当接することが好ましい。該トナー担持体と強磁性金属ブレードが形成する微小間隔、あるいは、弾性体ブレードとの当接により形成される楔状空間を調整することによりトナー層の薄層化が成されると共に、トナーの効果的な解きほぐしと攪拌が行われるので、良好な帯電付与が達成される。

【0068】本発明の画像形成方法に用いられるトナーは、該トナーの重量平均径 $D_4(\mu m)$ が $3.5 \leq D_4 \leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における $3.17\mu m$ 以下の粒子の存在割合 $N_1$ (個数%)との関係が、 $35 - D_4 \times 5 \leq N_1 \leq 180 - D_4 \times 25$ を満足する粒度分布を有するものである。

【0069】本発明において、トナーの呈する粒度分布

を上記の如き範囲に調整することにより、前記のトナー担持体、並びに、該トナー担持体の設定条件とのマッチングが非常に良好なものとなる。

【0070】トナーの平均粒径及び粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターマルチサイザーⅡ型（コールター社製）を用いて行った。

【0071】電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON(R)-Ⅱ（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として、界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を、0.1～5ml加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径 $D_4$ （μm；各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）、並びに、個数分布から求めた個数基準による3.17μm以下の粒子の存在割合N（個数%）を求めた。

【0072】本発明の画像形成方法では、トナー組成物中の揮発成分含有量を調整し、後述する特定のワックスを添加することにより、微小ドット画像再現性に優れ、カブリのない安定した良好な画像を長期にわたって形成し得ることが可能となる。また、同時に、低温定着化を達成すると共に、広い定着領域を得ることが出来る。すなわち、トナーに望まれる諸特性が好ましく引き出されると共に、画像形成装置とのマッチングに非常に優れるのである。

【0073】この場合、トナー中の揮発成分は、0.1重量%未満となるように制御される。好ましくは、0.05重量%未満である。更に好ましくは、0.02重量%未満である。

【0074】本発明において、揮発成分とは、後述するバインダー樹脂組成物の製造時に用いる溶剤や未反応モノマーはもちろん、未反応モノマーから派生する低分子量の副反応物、例えばスチレンの酸化分解から生じるベンズアルデヒドや安息香酸、更には他のトナー構成材料中に残留する低分子量成分やトナー製造時に発生する低分子量成分等が含まれる。この中でも特に樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分は、トナー組成物を部分的に可塑化することが多い。本発明の如くトナー担持体上のトナー層を極めて薄層化する際には画像形成装置から受ける外力に対し、トナーの機械的強度を高めておくことが望まれるが、トナーの低温定着性や現像特性等にも配慮を要する。トナー中の揮発成分含有量が0.1重量%を超えた状態で後述するワックス成分と共

存すると可塑効果を増大させる為、該ワックス成分のみならず、他のトナー構成材料の分散速度が速くなる反面、該ワックス成分の再結晶の成長や相分離も容易となる。そこで、トナー製造に際し、該ワックス成分の分散前後の残存溶剤や未反応モノマーの存在量を制御することにより、磁性粒子粉末の良好な分散状態とその状態での長期安定化を達成することが可能となり、トナーの諸特性が格段に向上する。また、画像形成装置とのマッチングも優れたものとなる。

【0075】すなわち、該ワックス成分分散前のバインダー樹脂組成物中の揮発成分の残存溶剤量は300～3,000ppm、且つ、未反応モノマー量で50～300ppm、該ワックス成分を熱溶融混練等により分散した後の該残存溶剤量は1,000ppm以下、且つ、該未反応モノマー量は150ppm以下の範囲内に制御される。

【0076】本発明において、トナー中の揮発成分の定量方法については、①熱天秤等により、加熱時の重量減少量として測定する熱重量測定（TG）を用いる方法、②ガスクロマトグラフィー（GC）を用いる方法等の公知の方法を適用することが出来る。これらの中でもGCを用いる方法は、トナー用バインダー樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分を定着する場合に、特に有効な方法である。

【0077】本発明において、トナー中の揮発成分をTGにより定量する場合、サンプルを200℃まで加熱した際に観測される加熱減量分より求められる。具体例を以下に記す。

【0078】〈TGの測定条件〉  
装置 : TGA-7、PE7700（パーキンエルマー社製）  
昇温速度 : 10℃/min  
測定環境 : N<sub>2</sub>雰囲気下

【0079】また、トナー組成物やバインダー樹脂中の樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分等をGCを用いて定量する場合の具体例を以下に記す。

【0080】〈GCの測定条件〉  
装置 : GC-14A（島津製作所社製）  
カラム : 溶融シリカキャピラリカラム（J&W SCIENTIFIC社製）  
（サイズ…30m×0.249mm、液相…DBWAX、膜厚…0.25μm）  
試料 : 2.55mgのDMFを内部標準とし、100mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつくる。次に現像剤400mgを上記溶媒で10mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5μmのフィルタで濾過をする。打ち込み試料量は4μlとする。

【0081】  
検出器 : FID（スプリット比…1:20）

17

キャリアガス：N<sub>2</sub>ガス

オープン温度：70℃→220℃（70℃で2分待機後、5℃/分の割合で昇温）

注入口温度：200℃

検出器温度：200℃

検量線の作成：サンプル溶液と同様のDMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマーと内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0082】本発明に好適なワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする。

【0083】昇温時のDSC曲線において、上記温度領域で該ワックス成分が融解することによりトナー製造時には、前記揮発成分と共存することにより、バインダー樹脂に適度な可塑効果を及ぼし、均一なトナー組成物を与える。また、トナー製造後には良好な定着性はもとより、均一に分散した該ワックス成分による離型効果が効果的に発現され、定着領域の確保、更にはトナーの現像特性が向上する。

【0084】一方、降温時のDSC曲線では、該ワックス成分の凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。この発熱ピークが昇温時の該吸熱ピークに近い温度領域に存在することは該ワックス成分がより均質であることを示しており、この差を小さくすることにより、該ワックス成分の熱応答性が迅速なものとなると同時に、過度の可塑効果を抑制することが出来る。したがって、本発明に係るワックス成分は、該ワックス成分を含有するトナー組成物が定着装置で加熱された際、後述するバインダー樹脂を瞬時に可塑化するため、低温定着に大きく貢献しつつ、該バインダー樹脂との相乗効果により離型性をも効果的に発揮することができ、低温定着性と耐高温オフセット性の両立を高度に達成することが可能となる。また、均質な状態のワックスが分散することで摩擦帯電に悪影響を与えず、トナーの現像特性が更に優れたものとなる。しかし、このようなワックス成分は、再結晶速度が速く、相分離を起こし易いので、トナー中での分散不良、画像形成装置から受ける外力によるトナー劣化、更には長期保存によるワックス成分のブルーミング等の問題を招いていたが、前述した様にトナー組成物中の揮発成分の残存量を精密に制御することで解決されるばかりか、該ワックス成分の分散前のトナー構成成分中に含まれる揮発成分量を制御することにより、各トナー構成成分の分散状態が飛躍的に改善し、トナーの諸特性が格段に向上した。

【0085】本発明に好ましく用いられるワックスは、次のようなワックスから得られるものである。パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその

18

誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体が挙げられ、誘導体に酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0086】その他のワックスとしては、アルコール及びその誘導体、脂肪酸及びその誘導体、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタムも利用できる。前記誘導体には、ケン化物、塩、アルキレンオキサイド付加物、エステルが含まれる。

【0087】中でも好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のポリアルキレン及びこの時の副生成物；高分子量のポリアルキレンを熱分解して得られる低分子量のポリアルキレン；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、或いはこれらに水素添加して得られる合成炭化水素；から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。或いは、直鎖状のアルコール、アルコール誘導体、脂肪酸、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。更に、脂肪酸の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0088】特に好ましいものは、チーグラー触媒でエチレンの如きアルキレンを重合したもの及びこの時の副生成物、フィッシュアトロブシュワックスの如き炭素数が数千、特に千ぐらいまでの炭化水素を母体とするものが良い。

【0089】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化（例えば、融液晶析及び結晶ろ別）等を利用して、ワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また分別後に、酸化やブロック共重合、グラフト変性を行なってもよい。例えば、これらの方法で、低分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したもの、更にこれらから低分子量分を除去したものなどの任意の分子量分布を持つものである。

【0090】特に本発明に係るトナーに低分子量のワックス成分を添加することは、本発明の好ましい形態の一つである。これらの低分子量ワックス成分は、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は3万以下、好ましくは1万以下のものが望ましい。更に好ましくは、M<sub>w</sub>が400～3,000、数平均分子量（M<sub>n</sub>）が200～2,000、更にM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が3.0以下であることが望ましい。

【0091】このような分子量分布を持たせることにより、トナーに好ましい物理的特性を持たせることが出来る。すなわち、上記範囲より分子量が小さくなると熱的影響や機械的影響を過度に受け易く、耐オフセット性及び保存性に問題が生じる。また、上記範囲より分子量が大きくなると、該化合物の添加効果が消失するだけでな

く、画像形成装置とのマッチングに問題を生じる。

【0092】更に本発明に好ましく用いられる低分子量ワックス成分は、下記一般式

$R-Y$

【0093】[R:炭化水素基を示す。

Y:水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。]を有するゲルパーミエーションクロマトグラフによる重量平均分子量が3000以下の化合物を60重量%以上、好ましくは70重量%以上含有させることにより本発明の目的を高度に達成することが出来る。すなわち、後述する結着樹脂とのマッチングが非常に良好である。

【0094】具体的な化合物例としては、

(A)  $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$

(B)  $CH_3(CH_2)_nCH_2COOH$

(C)  $CH_3(CH_2)_nCH_2OCH_2(CH_2)_mCH_3$

(D)  $CH_3(CH_2)_nCH_2COO(CH_2)_mCH_3$

(E)  $CH_3(CH_2)_nCH_2OSO_3H$

( $n$ =約20~約200,  $m$ =0~約100)

等を挙げることができる。これらの化合物は、(A)化合物の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。化合物(A)から誘導される化合物であれば上記の例に示した以外のものでも使用出来る。

【0095】上記低分子量ワックス成分で特に好ましいものとしては、ガスクロマトグラフィー(GC)により測定される炭素数分布において炭素数が25以上、更には35以上、特に45以上を主成分とするものが好ましい。そして炭素数(メチレン鎖1個)に応じて現われるピークが炭素数で1つ毎に規則的な強弱が現われる低分子量合成ワックス成分が、可塑効果の制御が容易で、本発明に好ましく用いられる。

【0096】現像特性、定着性、耐高温オフセット性等のトナーの諸特性をバランス良く、高度に達成する為には、最大のピークが炭素数25以上、特に30以上、さらには35~150にあるものが好ましく用いられる。

【0097】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0098】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0099】本発明においてワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0100】〈ワックスのGPC測定条件〉

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH-HT (東ソー社製) の2連

温度 : 135℃

溶媒 : o-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min.

試料 : 濃度0.15重量%の試料を0.4ml注入

【0101】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0102】本発明においてワックスの炭素数分布はガスクロマトグラフィー(GC)により次の条件で測定される。

【0103】〈GCの測定条件〉

装置 : HP 5890 シリーズII (横河電気社製)

カラム : SGE HT-5 6m×0.53mm ID×0.15μm

キャリアガス: He 20ml/min Constant Flow Mode

オープン温度: 40℃→450℃

注入口温度: 40℃→450℃

検出器温度: 450℃

検出器: FID

注入口: プレッシャーコントロール付

【0104】以上の条件で注入口を圧力コントロールし、最適流量を一定に保ちつつ測定し、n-パラフィン標準サンプルとして用いた。

【0105】トナー組成物中に磁性粒子粉体を分散させた磁性トナーを用いることは、本発明の画像形成方法の好ましい形態である。

【0106】本発明に係るトナーを磁性トナーとする場合、該磁性トナーは下記の式で定義されるトナーのバックリング時の空隙率を0.50~0.70とすることでトナーの帯電特性が向上し、良好な画像を形成する。

【0107】空隙率=(真密度-タップ密度)/真密度

【0108】一般にトナーは、主に現像剤担持体とトナー規制ブレード間で摩擦帯電が行われる。該磁性トナーのバックリング時の空隙率が0.50未満の状態では摩擦帯電が繰り返されると摩擦帯電が過剰となるばかりでなく、トナー粒子表面の劣化を加速させる。また、0.70を超えると十分な摩擦帯電が得られない。特にこの傾向は、上述の如き微粒径のトナーを用い、トナー担持体上のトナー層を薄層化した場合に顕著となる。

【0109】本発明においてトナーの真密度は以下のようにして測定する。

【0110】トナー約1gをIR測定用錠剤成型器に入れ、約200kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間加圧し成型する。このサンプルの体積及び重量を測定し密度 $\gamma$ を求める。

## 21

【0111】本発明のトナーのタップ密度の測定はパウダーテスター（ホソカワミクロン（株）社製）を用い、該パウダーテスターに付属している容器を使用して、該パウダーテスターの取扱説明書の手順にしたがって測定した値を言う。

【0112】ところで、本発明の画像形成方法は、トナー担持体上のトナー層を薄層化している為、トナーの有する特性を引き出すことに優れており、特に、該トナーの表面特性を良好に反映することが出来る。そこで、本発明者らは、磁性トナーに添加される磁性粒子粉末につ

いても鋭意検討したところ、該磁性粒子粉末の最表面、組成及び構造を特定のものとすることで、画像形成方法とのマッチングが極めて良好で、得られる画像の種々の特性が格段に向上することを見出した。

【0113】本発明に係る磁性トナーでは、磁性酸化鉄粒子のケイ素元素（Si）の含有率が鉄元素（Fe）を基準にして、0.2～3.0重量%であり、且つ、該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が0.8～6.0である磁性粒子粉末を含有することが好ましい。更に好ましくは、ケイ素元素の含有率が鉄元素

を基準として、0.4～2.0重量%であり、且つ、該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が1.2～4.0である磁性粒子粉末である。

【0114】特に好ましくは、該酸化鉄粒子表面を、更に反応性を有する表面改質剤で被覆する2段処理を施した磁性粒子粉末である。

【0115】本発明に係る磁性酸化鉄粒子では、該磁性酸化鉄中に含有されるケイ素元素は基本的に該磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方に存在する。すなわち、該磁性酸化鉄粒子の製造に際し、鉄元素（Fe）に対してケイ素元素換算で0.4～2.0重量%に相当する水溶性ケイ酸塩の添加や析出条件を制御することにより、該磁性酸化鉄粒子中に存在するケイ素元素の分布が内部から表面に向かって連続的、又は、段階的に増加し、最表面にてFe/Siの原子比が0.8～6.0となる様に調整される。これにより最表面に存在するケイ素化合物は該磁性酸化鉄粒子表面に強固な構造をもって存在することが出来るので、該磁性酸化鉄粒子をトナー中に添加し使用しても表面状態は殆ど変化しない。

【0116】また、該磁性酸化鉄粒子の最表面のケイ素原子量は、本発明に係る磁性粒子粉末の流動性及び吸水性と相関があり、該磁性粒子粉末を含有する磁性トナーのトナー物性に大きな影響を与える。更には、該磁性粒子粉末を反応性を有する表面改質剤で処理する際の表面処理状態にも関与する。

【0117】該磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率が0.2重量%未満でFe/Si原子比が6.0を超える場合、ケイ素元素は該磁性酸化鉄粒子の内部に多く存在することになり、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善程度が低い。逆に、Fe/Si原

## 22

子比が0.8未満の場合、ケイ素元素の大部分が該磁性酸化鉄粒子の表面近傍に存在するので高温環境下における帯電性に支障を来す。また、この様な状態の磁性酸化鉄粒子に後述の如き表面処理すると、処理剤の被覆状態が不十分となり好ましくない。

【0118】一方、該磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率が3.0重量%を超え、Fe/Si原子比が6.0を超える場合、ケイ素元素の添加効果が発現しづらいためか、該磁性酸化鉄粒子の磁気特性に影響を及ぼし、好ましくない。逆に、Fe/Si原子比が0.8未満の場合、高温環境下での帯電性に支障を来すばかりか、結着樹脂中への分散性も低下し、磁性トナーの現像特性や耐久性に問題を生じる。

【0119】本発明において、磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比及び後述するFe/Al原子比は、X線光電子分光法（XPS）によってそれぞれ以下の条件で測定される。

【0120】装置 : ESCALAB、200-X型  
X線光電子分光装置（VG社製）

X線源 : Mg K $\alpha$ （300W）

分析領域 : 2mm $\times$ 3mm

【0121】また、磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080（理学電機工業（株）社製）を使用し、けい光X線分析通則「JIS K0119」に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定する。

【0122】本発明に係る磁性酸化鉄粒子の好適な形態としては、該磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方におけるケイ素元素の存在状態を好ましく制御した後、該磁性酸化鉄粒子の表面を反応性を有する表面改質剤で被覆処理を行う。

【0123】本発明における反応性を有する表面改質剤としては、シラン化合物、チタネート化合物、有機ケイ素化合物等が挙げられる。

【0124】磁性酸化鉄粒子の表面処理に使用されるシラン化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 $\alpha$ -クロルエチルトリクロルシラン、 $\beta$ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

23

【0125】また、チタネート化合物としては、イソプロポキシチタン・トリイソステアレート；イソプロポキシチタン・ジメタクリレート・イソステアレート；イソプロポキシチタン・トリドデシルベンゼンスルホネート；イソプロポキシチタン・トリスジオクチルホスフェート；イソプロポキシチタン・トリN-エチルアミノエチルアミン；チタニウムビスジオクチルピロホスフェートオキシアセート；ビスジオクチルホスフェートエチレンジオクチルホスファイト；ジ-n-ブトキシ・ビストリエタノールアミンチタン等が挙げられる。

【0126】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましくはシリコンオイルとしては、温度25℃における粘度が30～1000センチストークスのものが用いられる。例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が好ましい。

【0127】上記の如き反応性を有する表面処理剤は、処理母体となる磁性酸化鉄粒子100重量部に対し、0.05～5重量部添加され、被覆処理が施される。より好ましくは、0.1～3重量部、特に好ましくは0.1～1.5重量部である。

【0128】本発明に係る磁性粒子粉末は、例えば、下記方法で製造される。

【0129】まず、第一鉄塩水溶液と該第一鉄水溶液中の $Fe^{2+}$ に対し0.90～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に、酸素含有ガスを通気することによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩のいずれかにあらかじめ水可溶性ケイ酸塩を鉄元素に対してケイ素元素換算で、全含有量(0.4～2.0重量%)の50～99%添加し、85～100℃の温度範囲で加熱しながら、酸素含有ガスを通気して酸化反応をすることにより、前記水酸化第一鉄コロイドからケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を生成させる。その後、酸化反応終了後の懸濁液中に残存する $Fe^{2+}$ に対して1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液及び残りの水可溶性ケイ酸塩、すなわち、全含有量(0.4～2.0重量%)の1～50%を添加して、更に85～100℃の温度範囲で加熱しながら、酸化反応してケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成させる。

【0130】次いで、アルミ水酸化物で処理する場合は、該ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子が生成しているアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を生成粒子に対してアルミ元素換算で0.01～2.0重量%になるように添加した後、pHを6～8の範囲に調整して、磁性酸化鉄表面にアルミ水酸化物として析出させる。次いで口過、水洗、乾燥、解砕する。

24

【0131】これらの磁性酸化鉄粒子は、必要に応じて前述の如き反応性を有する表面改質剤により粒子表面が被覆処理される。被覆処理の方法としては、乾式処理法と湿式処理法の2つの方法が挙げられる。該湿式処理法は、磁性酸化鉄粒子を水、又は、有機溶剤に分散させてスラリー化し、攪拌しながら表面改質剤を添加する方法であり、脱水や乾燥の工程でケーキ状の凝集物となることを余儀なくされ、トナー中に添加する際、均一分散が困難となり好ましくない。一方、乾式処理法としてはヘンシェルミキサーやスパーミキサー等の高速攪拌機を用いる方法とシンプソンミックスマラーの如きホイール型混練機、又はらいかい機を用いる方法が挙げられるが、本発明では磁性粒子粉末の表面処理を施しながら、分散性をも向上させ、粉体特性を好ましく調整することが可能である後者の方法が選択される。すなわち、ホイール型混練機、又は、らいかい機を用いた場合、圧縮作用により磁性粒子粉末の粒子間に介在している反応性を有する表面改質剤を該磁性粒子粉末表面に押し広げ、そして、せん断作用によって該表面改質剤を引き延ばしながら磁性粒子粉末の凝集を解き、更に、へらなで作用により均一処理が施されることにより、個々の粒子表面が高度に被覆処理された本発明に係る磁性粒子粉末が得られる。

【0132】本発明では、磁性酸化鉄粒子への反応性表面改質剤の添加方法としては、該反応性表面改質剤を直接、又は、低沸点の溶剤に溶解した後、噴霧する。

【0133】反応性表面改質剤の固定化を促す為、被覆処理時の摩擦による発熱温度と磁性酸化鉄粒子が保持する水分量は下記の如く制御される。

【0134】すなわち、被覆処理時の発熱温度を40～110℃、且つ、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量を0.4～1.0重量%の範囲にする。これにより、前記に例示した如きシラン等の加水分解とその後の縮合反応を促進すると共に、アルコールの如き分解生成物を気化させ、除去することができ、トナー用磁性粒子粉体として好ましいものとなる。

【0135】なお、被覆処理時の発熱温度は、用いるホイール型混練機、又は、らいかい機の処理強度(荷重、回転数)や処理量により調整され、外部から加熱しても良い。

【0136】他方、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量は、後述する様に該磁性酸化鉄粒子のケイ素元素含有量と表面構造で制御する。

【0137】本発明において、磁性酸化鉄粒子の水分量は、予め該磁性酸化鉄粒子を25℃/65%RHの環境下に一昼夜放置した後、微量水分測定装置AQ-6型及び自動水分気化装置SE-24型(平沼産業(株)社製)を用い、窒素ガスキャリア0.2リットル/minを通気しながら130℃に試料を加熱しその際の蒸発水分量の測定を行う。



25

【0138】なお、本発明に使用する磁性酸化鉄粒子に添加するケイ酸化合物は、市販のケイ酸ソーダ等のケイ酸塩類、加水分解等で生じるゾル状ケイ酸等のケイ酸が例示される。また、添加する水可溶性アルミニウム塩としては、硫酸アルミ等が例示される。

【0139】第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造で副生する硫酸鉄、銅板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能である。さらに塩化鉄等の使用も可能である。

【0140】さらに本発明に好適な磁性酸化鉄粒子の平

$$\text{平滑度} = \frac{\text{平均粒径より算出した磁性酸化鉄粒子の表面積}(\text{m}^2/\text{g})}{\text{実測して得た磁性酸化鉄粒子のBET比表面積}(\text{m}^2/\text{g})}$$

【0143】ここで、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積の実測は次のようにして行う。

【0144】BET比表面積は、湯浅アイオニクス(株)製、全自動ガス吸着量測定装置：オートソーブ1を使用し、吸着ガスに窒素を用い、BET多点法により求める。サンプルの前処理としては、50℃で10時間の脱気を行う。

【0145】また、平均粒径の測定及び磁性酸化鉄粒子の表面積の算出は次のように行う。

【0146】磁性酸化鉄粒子の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、4万倍に拡大したものにつき、任意に250個選定後、投影径の中のMartin径(定方向に投影面積を2等分する線分の長さ)を測定し、これを個数平均径で表す。

【0147】表面積の算出には磁性酸化鉄を平均粒径を直径とした球形と仮定し、通常の方法で磁性酸化鉄の密度を測定し表面積の値を求める。

【0148】

【数3】

$$\text{表面積} = \frac{6}{(\text{密度}) \times (\text{平均粒径})}$$

【0149】上記の如き製造方法により得られた磁性粒子粉末では、ケイ素元素が磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方に存在し、該磁性酸化鉄粒子の中心部から最表面にかけて傾斜的に増加している。

【0150】更に、磁性酸化鉄粒子をアルミ水酸化物で処理する場合、アルミニウム元素は、基本的に磁性酸化鉄粒子の表面及び表面層のみに存在するものである。

【0151】本発明のより好ましい系の一つとしては、該磁性酸化鉄粒子の高密度が0.8g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは1.0g/cm<sup>3</sup>以上を満足することである。

【0152】磁性酸化鉄粒子の高密度が0.8g/cm<sup>3</sup>未満の場合、該磁性酸化鉄粒子への反応性表面改良剤の被覆処理が不十分となるばかりか、トナー製造時における他のトナー材料との物理的混合性に悪影響を及ぼし、磁性酸化鉄粒子の分散性が低下する。

【0153】本発明における磁性酸化鉄粒子の高密度は、顔料試験法「JIS K 5101」に準じて行

26

\* 滑度は0.3~0.8で、好ましくは0.45~0.

7、より好ましくは0.5~0.7を満足することである。本発明での平滑度は、磁性酸化鉄粒子の表面の細孔の量に関係し、平滑度が0.3未満の場合、磁性酸化鉄の表面の細孔が多く存在し、水の吸着が促進される。

【0141】本発明において磁性酸化鉄粒子の平滑度は次のように求める。

【0142】

【数2】

※う。

【0154】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、アルミニウム元素に換算して0.01~2.0重量%のアルミ水酸化物で処理されていることが好ましい。より好ましくは、0.05~1.0重量%である。

【0155】該磁性酸化鉄粒子に含まれるアルミニウム元素の一部は酸化物、或いは水酸化物、或いは含水酸化物等の状態で該磁性酸化鉄粒子表面に存在する。通常磁性体と構成する鉄等の遷移金属元素と酸素の結合に比べて、アルミニウム元素と酸素の結合の分極は大きい。ために、アルミニウム元素を含有する磁性体の帯電性は、アルミニウム元素を含まない磁性体と比べて良好なものとなると考えている。なお、この傾向は、ケイ素元素についても同様である。

【0156】アルミ元素に換算して0.01重量%未満の場合、その効果は少なく、逆に2.0重量%を超える場合、磁性トナーの環境特性、特に高湿下の帯電特性が悪化しやすい。

【0157】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Al原子比が0.3~10.0であることが好ましい。より好ましくは0.3~5.0、さらに好ましくは0.3~2.0である。これにより帯電特性が最適化されると共に、該磁性酸化鉄粒子表面を反応性を有する表面改質剤により被覆処理を行う際、微量のアルミニウム化合物が存在することで、処理効率が向上する。特にアルコキシシリル基を有するシラン化合物やアルコキシチタニル基を有するチタネート化合物を表面改質剤として選択する場合に有効である。

【0158】磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Al原子比が0.3未満の場合、トナーの環境特性、特に高湿下の帯電特性が悪化しやすく、10.0を超える場合には、帯電安定化の効果を得られない。

【0159】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、平均粒径が0.1~0.4μmであることが好ましい。より好ましくは0.1~0.3μmである。

【0160】さらに本発明のより好ましい系の一つとしては、該磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0m<sup>2</sup>/g以下、好ましくは12.0m<sup>2</sup>/g以下を満足する

ことである。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が $15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性が増加し、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの吸湿性、帯電性に悪影響を及ぼす。

【0161】本発明者らは、鋭意検討の結果、磁性酸化鉄粒子の水分吸着特性は、その表面における細孔が大きく関与しており、細孔容積をコントロールすることが最も重要であることを見出した。該磁性酸化鉄粒子の全細孔容積が $7.0 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 、より好ましくは、 $8.0 \times 10^{-3} \sim 12.0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ であることが好ましい。

【0162】磁性酸化鉄粒子の表面全細孔容積が $7.0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 未満の場合、磁性酸化鉄粒子の水分保持能力が著しく低下する。そのため、低温下の環境において、該磁性酸化鉄を含有している磁性トナーは、チャージアップしやすく、画像濃度低下を生じやすい。

【0163】全細孔容積が $15.0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ を超える場合、結着樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒子から磁性酸化鉄粒子が脱離し、その結果として、画像濃度低下等の悪影響を与えやすい。さらには、磁性酸化鉄粒子の表面細孔は、水分の吸着に大きく関与し、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの水分吸着性に大きく影響を与えている。磁性トナーの表面水分量は、トナーの帯電特性に大きく関与している。そのため、高温下の環境において、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーは、放置により吸湿しやすく帯電量の低下を生じ、その結果、画像濃度低下を生じやすい。

【0164】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、表面の細孔分布において、細孔径 $20 \text{ \AA}$ 未満の細孔（ミクロポア）の全比表面積が、細孔径 $20 \text{ \AA}$ 以上（ $20 \text{ \AA} \sim 500 \text{ \AA}$ ）の細孔（メソポア）の全比表面積以下となることが好ましい。

【0165】磁性酸化鉄粒子の表面細孔径は、水の吸着に影響が大であり、小さな細孔の場合は、吸着水が脱着しにくい。磁性酸化鉄粒子の細孔径 $20 \text{ \AA}$ 未満の細孔の全比表面積が、細孔径 $20 \text{ \AA}$ 以上の細孔の全比表面積を超える場合は、吸着水が脱着しにくい吸着サイトが、より多く存在することとなり、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいて、特に高温下の長期放置において帯電特性が著しく低下し、さらには帯電特性の回復が困難である。

【0166】本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の表面構造を上記の如く制御することで、該磁性酸化鉄粒子の窒素ガスにより吸脱着等温線において吸着側と脱離側の等温線にヒステリシス（すなわち、差）が、任意の相対圧における吸脱着の吸着ガス量差が4%以下とすることが可能となる。

【0167】窒素による吸脱着等温線にヒステリシス（すなわち、差）を生じることは、その細孔において細孔入口が狭く、内部の細孔が広がっているインクボトル

タイプの細孔を有しているものであり、吸着した物質（水）が脱着しにくい構造となり、該磁性酸化鉄粒子を含有するトナーにおいて、特に高温下での帯電特性に悪影響を及ぼすものである。また、上述の如き表面処理方法を用いた場合、反応性表面改質剤の該磁性酸化鉄粒子表面への被覆状態が均一なものとならない。

【0168】本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容積、細孔径 $20 \text{ \AA}$ 未満の細孔の全比表面積、細孔径 $20 \text{ \AA}$ 以上の細孔の全比表面積、及び、窒素ガスによる吸着等温線は次のように求める。

【0169】測定装置としては、全自動ガス吸着装置：オートソープ1（湯浅アイオニクス（株）社製）を使用し、吸着ガスに窒素を用い、相対圧力 $0 \sim 1.0$ まで吸着 $40$ ポイント及び脱着 $40$ ポイントの測定を行い、de Boerのt-プロット法、kelvin式及びB. J. H法により細孔分布を計算し、それぞれ求める。サンプルの前処理としては、 $50^\circ\text{C}$ まで $10$ 時間の脱気を行う。

【0170】以上のように、表面構造を精密に制御した磁性粒子粉末を添加した磁性トナーを用いることにより、トナー担持体上のトナー層を薄層化し、高速回転させるような過酷な使用条件においても、良好な帯電特性を維持しブロッコ現象やスリーブゴースト現象、更には、トナー自体の劣化を未然に防ぎ、高品位な画像を得ることが可能となる。

【0171】本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量 $2,000 \sim 3$ 万の領域にメインピークを有する分子量 $5$ 万未満の低分子量成分と分子量 $10$ 万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有する分子量 $5$ 万以上の高分子量成分からなるものが好ましい。

【0172】該結着樹脂のメインピークの分子量が $2000$ 未満の場合、又は、分子量 $10$ 万以上の領域にサブピーク、もしくは、ショルダーを形成しない場合、トナーの機械的強度が低下する為、トナーが劣化し易くなる。この為、画像濃度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。また、トナーの耐オフセット性も満足なものとならない。特にメインピークのピーク分子量が $2,000$ 未満の場合には、上記の如きワックス成分による可塑性が急激なものとなるため、耐高温オフセット性や保存性に重大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易くなるため、トナーの摩擦帯電も不均一なものとなり現像特性も悪化する。一方、ピーク分子量が $3$ 万を超えると、該ワックス成分や他のトナー構成材料の分散状態が良化しているので現像特性は向上するものの、定着性が十分なものでなくなる。また、粉砕法等によりトナーを製造する場合には生産性の低下を招く。

【0173】すなわち、該結着樹脂成分のGPCの分子量分布を上記のように特定することにより、トナーとし



て求められる諸特性のバランスを取り易くすることが出来る。

【0174】また、本発明に係るトナーの結着樹脂成分は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比を0.5~25%とすることで本発明の画像形成方法とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%を超えると、トナーの機械的強度が低下し、上述の如き問題がより顕著となる。更には、トナー担持体やドラム表面へのトナー融着等、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子量100万以上を示す高分子量成分が0.5%未満の場合、他のトナー構成材料の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低温低温環境下での画像カブリや高温高温環境下での画像濃度低下が顕著なものとなる。特に上述の如きワックス成分を用いた場合、急激に可塑化が進行するため、上述の如き問題がより顕著となる。逆にTHF不溶分や分子量100万以上の高分子量成分が25%を超えて存在すると、低温定着性やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な摩擦帯電が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に熱溶融混練等により外的に混合力を高めても、機械的剪断力による高分子鎖の切断を生じ、低温定着性と耐高温オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。

【0175】これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必須とする磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

【0176】更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量100万以上の領域に相当する高分子量成分が、多官能性重合開始剤、及び/又は、多官能性不飽和単量体を用いて得られた重合体を用いることで、低温定着性と耐高温オフセット性を高度に達成しつつ、そのバランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更には保存性等を格段に向上することができる。

【0177】本発明者等は、この理由を下記のように考えている。

【0178】すなわち、THFに可溶な緩やかな架橋、もしくは分枝構造を有する前記高分子量成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と比べ加熱定着時のトナーの溶融粘度を高めることなく、半溶融状態のトナーの弾性を維持することができる。また、前記ワックス成分とのマッチングが良好で、可塑化

された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。これにより、低温定着性と耐高温オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する高分子量成分を添加することで、トナー製造時に熱溶融混練を経ることにより局部的に相分離した前記揮発成分やワックス成分により可塑化された低溶融粘度部分との粘度差を解消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することができようになるので分散状態が相乗的に良好し、トナーの現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を増すこともできるので、画像形成装置から受ける外力に対しても劣化を抑制することが可能となり、該画像形成装置とのマッチングも容易となる。

【0179】本発明において結着樹脂成分の分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0180】〈樹脂のGPCの測定条件〉

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : KF801~7 (ショウデックス社製) の7連

温度 : 40℃

溶媒 : THF

流速 : 1.0 ml/min.

試料 : 濃度0.05~0.6重量%の試料を0.1 ml注入

【0181】また、試料は以下のようにして作製する。

【0182】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45~0.5μm、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

【0183】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0184】本発明に係るトナー組成物は、実質的にTHF不溶分を含まないことが好ましい。具体的には樹脂組成物基準で5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

【0185】本発明でのTHF不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリマー成分(実質的に架橋ポリマー)の重量割合を示し、架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメータとして使うことができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0186】即ち、トナーサンプル0.5~1.0gを秤量し(W<sub>1</sub>g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙社製No. 86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100~200mlを用いて6時間抽出

し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する(W<sub>2</sub>g)。トナー中の磁性体あるいは顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を(W<sub>3</sub>g)とす\*

$$\text{THF不溶分(\%)} = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{(W_1 - W_3)} \times 100$$

【0188】THF不溶分を5重量%を超えて含有すると、高度に低温定着化を達成することが出来ない。

【0189】本発明に好ましく用いられる結着樹脂を製造する方法として、溶液重合法により高分子量重合体と低分子量重合体を別々に合成した後にこれらを溶液状態で混合し、次いで脱溶剤する溶液ブレンド法、また、押出機等により熔融混練するドライブレンド法、さらに、従来公知の重合法等により高分子量重合体もしくは、低分子量重合体の何れか一方の重合体成分を生成させた後、該重合体成分を他方の重合体成分を与えるモノマーに溶解し、これを重合し、結着樹脂を得る所謂2段階重合法等が挙げられる。しかし、ドライブレンド法では、均一な分散、相溶の点で問題があり、また、2段階重合法だと均一な分散性に利点が多いものの、低分子量重合体成分存在下で行う場合は、該低分子量重合体成分を高分子量成分以上に増量することが出来ないばかりか、低分子量成分の存在下では、本発明に所望の十分な高分子量成分の合成が非常に困難であるだけでなく、不必要な低分子量成分が副生成する等の欠点を生じる。逆に高分子量成分の存在下では低分子量成分の重合度を制御することが困難で、特に分子量1,000以下を示す副生成物量が増加し易く、また、モノマーの転化率も十分なものにならない為、結着樹脂中の未反応モノマーの残留量も増える傾向にあり、本発明に係るワックス成分とのマッチングに支障を生じる。したがって、本発明に係る結着樹脂の製造方法としては、該溶液ブレンド法が最も好適である。

【0190】本発明に係る結着樹脂の低分子量重合体成分と高分子量重合体成分の混合重量比は30:70~90:10であり、特に溶液ブレンド法にて製造する場合には50:50~85:15である。つまり、該高分子量成分がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化する。また、溶液混合時に粘度が上昇し、結着樹脂構成成分の相溶性や分散性が悪化したり、結着樹脂の分子鎖の切断を招く。更にこのような結着樹脂と他のトナー構成材料とを熔融混練しても、該トナー構成材料の分散不良や偏析を引き起こす。逆に該高分子量成分が上記範囲より少ないとトナーの耐高温オフセット性が不十分なものとなるばかりか、現像特性の低下を引き起こす。

【0191】本発明に係る結着樹脂の高分子量成分の合成方法として本発明に用いることの出来る重合法として、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0192】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不※50

\*る。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0187】

【数4】

※溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0193】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0194】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下(好ましくは10~90重量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー量等で適量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05~1重量部で用いられる。重合温度は50~95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。

【0195】本発明に用いられる結着樹脂の高分子量成分は本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な多官能構造を有する多官能性重合開始剤を用いることが好ましい。

【0196】多官能性重合開始剤の具体例としては、

- 1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3, トリス-(tert-ブチルパーオキシ)トリアジン、1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ-tert-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリクアシッド-n-ブチルエステル、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2-ビス-(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキ

シクロヘキシル)プロパン、2, 2-ト-ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカーボネート、ト-ブチルパーオキシマレイン酸、ト-ブチルパーオキシアリルカーボネート及びト-ブチルパーオキシイソプロピルマレート等の1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

【0197】これらの内、好ましいものは、1, 1-ジ-ト-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-ト-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-ト-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-ト-ブチルパーオキシアゼレート及び2, 2-ビス-(4, 4-ジ-ト-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、及びト-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0198】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用樹脂組成物として要求される種々の性能を満足する為に、単官能性重合開始剤と併用することが好適である。特に、該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低いそれを有する単官能性重合開始剤と併用することでトナーの現像特性が改善される。

【0199】具体的には、ジ-ト-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ト-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾ、及び、ジアゾ化合物等が利用出来る。

【0200】これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の開始剤効率を適正に保つ為には、任意の重合条件下で、重合時間が該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。該単官能重合開始剤は、モノマー100重量部に対し、0.05~2重量部で用いられる。

【0201】本発明に用いられる結着樹脂の高分子量重合体成分は、本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な架橋性モノマーを含有することが好ましい。

【0202】架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられ、具体例としては、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類；例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレート

メタクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートにメタクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジ

10 クリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のアクリレートにメタクリレートに代えたもの；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートにメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

【0203】これらの架橋性モノマーは、他のモノマー成分100重量%に対して、1重量%以下の範囲で用いることにより、低温定着性と耐オフセット性を良好に満足するばかりか、トナーの保存性も向上する。

30 【0204】これらの架橋性モノマーのうち好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられ、他のモノマー成分100重量%に対して0.001~0.05重量%の範囲で使用するのが良い。これにより、トナーの粒径を微粒子化した場合でも各環境下における現像剤の現像特性が安定し、耐久性も向上する。また、本発明に係るワックス成分と良好なマッチングを示す。

40 【0205】本発明に係るトナー組成物の結着樹脂の高分子成分は、カルボキシル基、カルボン酸塩基、又は、カルボン酸無水基のうち、少なくとも1種を有するモノマーユニットを含有させ、現像剤製造時の熱溶融混練工程を経ることによって架橋反応を促進させても良い。特に低溶融粘度の結着樹脂を用いた場合には、架橋反応による増粘効果により、現像剤を構成する各成分がこれまで以上に強く均一に剪断力を享受することが出来るので相乗的に分散性が良好され現像性の安定化が実現されることはもちろん、本発明に係るワックス成分と良好なマッチングを示す。

50 【0206】架橋反応により所定の効果を発現させる為には、一定量以上の架橋結合を形成し得る上記カルボキ

## 35

シル基等を現像特性を損なわない範囲で含有させることが好ましい。具体的には、本発明に係る結着樹脂を構成する高分子側成分の酸価が0.5〜30となるように調整する。

【0207】本発明の架橋結合を形成し得る極性基を有する重合体成分としては、カルボキシル基、カルボン酸無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも1種以上を含有する重合体が最も良好な反応性を示す。ビニル系重合体合成用のカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水マレイン酸などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが好ましい。

【0208】本発明で用いることのできるカルボキシル基を含有するモノマーとしては、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのような $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類； $n$ -ブテニルコハク酸モノブチル、 $n$ -オクテニルコハク酸モノメチル、 $n$ -ブテニルマロン酸モノエチル、 $n$ -ドデセニルグルタル酸モノメチル、 $n$ -ブテニルアジピン酸モノブチルなどのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類；フタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノブチルエステルなどのような芳香族ジカルボン酸のモノエステル類；などが挙げられる。

【0209】以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、結着樹脂の高分子側を構成している全モノマーに対し1〜30重量%、好ましくは3〜20重量%添加すればよい。

【0210】上記のようなジカルボン酸のモノエステルモノマーが選択される理由としては、該懸濁重合では水系の懸濁液に対して、溶解度の高い酸モノマーの形で使用するのとは適切でなく、溶解度の低いエステルの形で用いるのが好ましいからである。

【0211】本発明において、上記のような方法で得られた共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位はアルカリ処理を行い、ケン化させることもできる。即ち、アルカリのカチオン成分と反応させて、カルボン酸基或いはカルボン酸エステル部位を極性官能基に変化させることが好ましい。結着樹脂の高分子側成分に含金属化合物と反応するカルボキシル基が含有されていても、カルボキシル基が無水化、すなわち閉環された状

## 36

態にあると、架橋反応の効率が低下するからである。

【0212】このアルカリ処理は、バインダー樹脂製造後、重合時に使用した溶媒中に水溶液として投入し、攪拌しながら行なえばよい。本発明に用いることのできるアルカリとしては、Na, K, Ca, Li, Mg, Baなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物；Zn, Ag, Pb, Niなどの遷移金属の水酸化物；アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ピリジウム塩などの4級アンモニウム塩の水酸化物などがあり、特に好ましい例として、NaOHやKOHが挙げられる。

【0213】本発明において上記ケン化反応は、共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位の全てに渡って行われる必要はなく、部分的にケン化反応が進行し、極性官能基に変わっていればよい。

【0214】また、ケン化反応に用いるアルカリの量は、バインダー樹脂中の極性基の種類、分散方法、構成モノマーの種類などにより一概に決定し難いのであるが、バインダー樹脂の酸価の0.02〜5倍当量であればよい。0.02倍当量より少ない場合はケン化反応が十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少なくなり、結果として後の架橋反応が不十分となる。逆に5倍当量を超える場合は、カルボン酸エステル部位などの官能基に対し、エステルの加水分解、ケン化反応による塩の生成などによって官能基に悪影響を及ぼす。

【0215】尚、酸価の0.02〜5倍当量のアルカリ処理を施した時は、処理後の残存カチオンイオン濃度が5〜1000ppmの間に含まれ、アルカリの量を規定するのに好ましく用いることができる。

【0216】本発明に係るトナーには、該トナー製造時における樹脂組成物の高分子鎖間の架橋を促進する為に含金属有機化合物を添加しても良く、特に気化性や昇華性に富む有機金属化合物を配位子や対イオンとして含有するものが優れた結果を与える。

【0217】金属イオンと配位子や対イオンを形成する有機化合物のうちで上記のような性質を有するものとしては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチルアミン、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル酸、ジtert-ブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルアセトン、プロピオンアセトンなどの $\beta$ -ジケトン類、例えば、酢酸塩やプロピオン酸などの低分子カルボン酸塩などがある。

【0218】一方、本発明に係る結着樹脂の低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合では、高温で重合させて反応速度を速めることで、低分子量重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、重合開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物中の低分子量体

を得るには好ましい。特に、重合開始剤の使用量を最小限に抑え、重合開始剤の残渣の影響を極力抑えるという意味で、加圧条件下での溶液重合も有効である。

【0219】本発明のトナーに用いられる結着樹脂の高分子側成分を得る為のモノマー及び、該低分子側成分を得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0220】例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなどの*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

【0221】これらの結着樹脂成分は、トナーの製造に際し、予め前記ワックス成分を混合、分散させておくことが好ましい。特に、バインダー製造時に該低分子量ワックス成分と高分子量重合体とを溶剤に予備溶解した後、低分子量重合体溶液と混合する方法が好ましい。予め低分子量ワックス成分と高分子量成分を混合しておくことで、ミクロ領域での相分離が緩和され、高分子量成

分を再凝集させず、低分子量成分との良好な分散状態が得られる。

【0222】係る重合体溶液の固体濃度は、分散効率、攪拌時の樹脂の変質防止、操作性等を考慮し、5~70重量%以下であることが好ましく、高分子重合体成分と低分子量ワックス成分の予備溶液は5~60重量%以下、低分子重合体溶液は5~70重量%以下であることが好ましい。

【0223】高分子重合体成分と低分子量ワックス成分を溶解又は分散させる方法は、攪拌混合により行われ、回分式でも連続式でも差し支えない。

【0224】ついで、低分子重合体溶液を混合する方法は、該予備溶液の固形分量に対して、該低分子重合体溶液を10~1000重量部添加し攪拌混合を行うことであり、回分式でも連続式でもさしつかえない。

【0225】本発明に係る樹脂組成物の溶液混合時に用いる有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルオール、キシロール、ソルベントナフサ1号、ソルベントナフサ2号、ソルベントナフサ3号、シクロヘキサノール、エチルベンゼン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、*i*so-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*i*so-ブチルアルコール、アミルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、*n*-酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール等のエーテル系溶剤等が挙げられる。これらの中で芳香族、ケトン系、エステル系の溶剤が好ましい。また、これらを混合して用いても差し支えない。

【0226】有機溶剤を除去する方法は、重合体の有機溶剤溶液を加熱後、常圧下で有機溶剤の10~80重量%を除去した後、減圧下で、残存溶剤を除去するのが良い。この時、有機溶剤溶液は、用いた有機溶剤の沸点以上、200℃以下に保持する必要がある。有機溶剤の沸点を下回ると溶剤除去時の効率が悪いだけでなく、有機溶剤中の重合体に不必要な剪断力がかかったり、各構成重合体の再分散が促進され、ミクロな状態での相分離を起こす。また、200℃を超えると重合体の解重合が進行し、分子切断によるオリゴマー生成にとどまらず、モノマー生成による製品樹脂内への残存モノマーの混入を招き、電子写真用トナーバインダーとして不適当なものとなる。

【0227】結着樹脂成分にワックス成分を予め混合、分散させておく場合、該結着樹脂成分中の揮発成分は、0.2重量%未満に制御される。該揮発成分の残存量が0.2重量%以上になると前述の如き可塑性に起因する問題を生じるだけでなく、バインダー樹脂自身の保存性

にも影響を生じる。

【0228】以上の製造方法によって得られた該トナー用樹脂組成物は、低分子量ワックス成分の分散性は言うまでもなく、低分子量重合体と高分子量重合体の相溶性に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされる。

【0229】本発明に係るトナーに含まれる樹脂組成物の呈するガラス転移温度( $T_g$ )は50~70℃になるように調整される。 $T_g$ が50℃より低いと高温雰囲気下での現像剤の劣化や加熱定着時のオフセットの原因となる。また、70℃を超えると定着性全般に悪影響を及ぼす。

【0230】本発明において樹脂の $T_g$ は示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定した。

【0231】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/分で常温室下で測定を行う。この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点とした。

【0232】本発明のトナーにおいては帯電安定性、現像性向上の為、荷電制御剤を添加することが好ましい。

【0233】正荷電制御剤の具体例としては、一般にニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料(特公昭42-1627号公報)、塩基性染料(例えばC. I. ベーシック イエロー 2(C. I. 41000)、C. I. ベーシック イエロー 3、C. I. ベーシック レッド 1(C. I. 45160)、C. I. ベーシック レッド 9(C. I. 42500)、C. I. ベーシックバイオレット 1(C. I. 42535)、C. I. ベーシックバイオレット 3(C. I. 42555)、C. I. ベーシックバイオレット10(C. I. 45170)、C. I. ベーシックバイオレット 14(C. I. 42510)、C. I. ベーシック ブルー 1(C. I. 42025)、C. I. ベーシック ブルー 3(C. I. 51005)、C. I. ベーシック ブルー5(C. I. 42140)、C. I. ベーシック ブルー 7(C. I. 4

2595)、C. I. ベーシック ブルー 9(C. I. 52015)、C. I. ベーシック ブルー 24(C. I. 52030)、C. I. ベーシック ブルー 25(C. I. 52025)、C. I. ベーシック ブルー 26(C. I. 44025)、C. I. ベーシック グリーン 1(C. I. 42040)、C. I. ベーシック グリーン 4(C. I. 42000)など、これらの塩基性染料のレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、C. I. ソルベント ブラック 3(C. I. 26150)、ハンザイエローG(C. I. 11680)、C. I. モードラント ブラック 11、C. I. ピグメント ブラック 1等が挙げられる。

【0234】または、例えばベンゾルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩或いはアミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミド樹脂等が挙げられ、好ましくはニグロシン、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系窒素化合物、ポリアミド等が好ましく用いられる。

【0235】また、負荷電制御剤の具体例としては、特公昭41-20153号、同42-27596号、同44-6397号、同45-26478号など記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-133338号に記載されているニトロアミン酸及びその塩或いはC. I. 14645などの染顔料、特公昭55-42752号、特公昭58-41508号、特公昭58-7384号、特公昭59-7385号などに記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZn, Al, Co, Cr, Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン等を挙げることができる。特に分散性の面などから、一般式[I]で表わされるアゾ系金属錯体や一般式[II]で表わされる塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

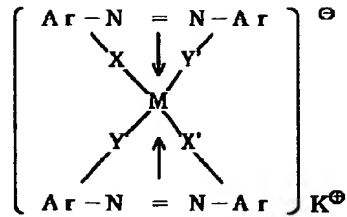
【0236】

【化1】

41

一般式 [I]

42



式中Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Fe等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基などがある。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1~4のアルキル基) である。K<sup>⊕</sup> は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムを示す。

【0237】

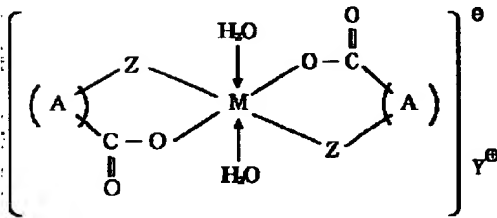
【化2】




【II】

\*【0238】

【化3】

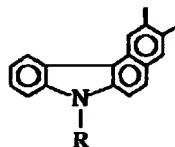
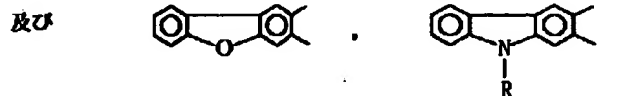
20



式中、Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Feなどが挙げられる。Aは、 (アルキル基等の置換基を有してもよい)、 ,  ,

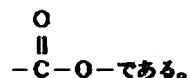


( Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基 )



( Rは、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル又は

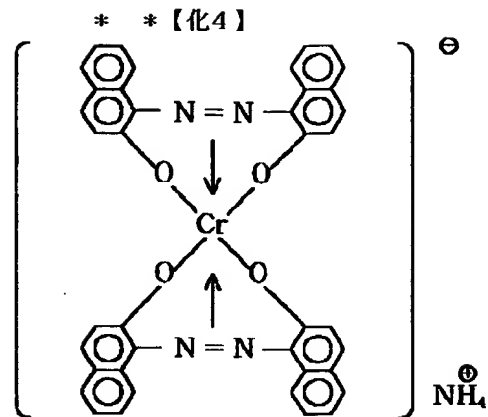
アルケニル基 ) を表わす。Y<sup>⊕</sup> は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム等が挙げられる。Zは-O-或いは



【0239】以下に該アゾ系金属錯体 [I]、及び、塩※50※基性有機酸金属錯体 [II] の具体例を示す。

【0240】

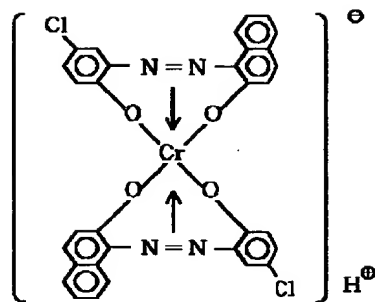
錯体 [I] - 1



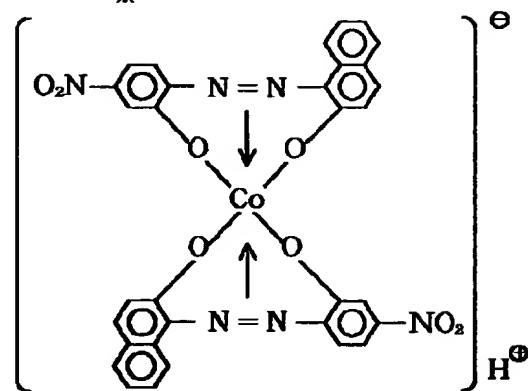
【0241】

【化5】

錯体 [I] - 2

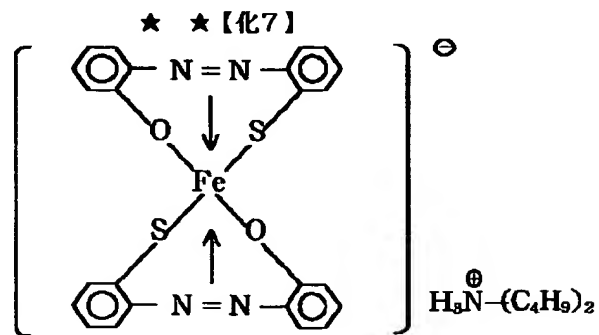


錯体 [I] - 3



【0243】

錯体 [I] - 4



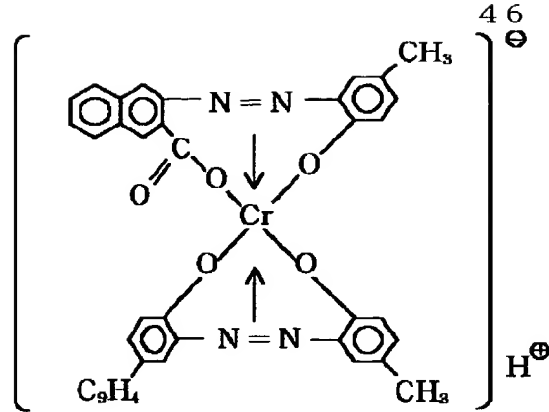
【0244】

☆ ☆ 【化8】



(24)

特開平8-297413

<sup>45</sup>  
 錯体 [1] - 5


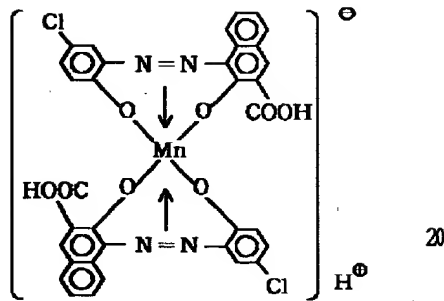
【0245】

【化9】

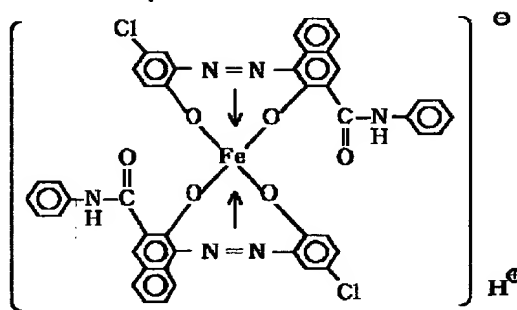
錯体 [1] - 6

\* 【0246】

【化10】



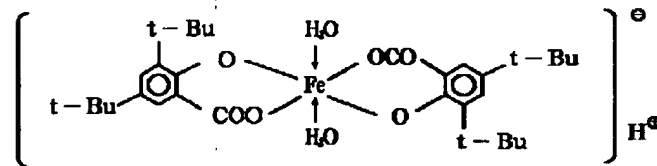
錯体 [1] - 7



【0247】

※ ※ 【化11】

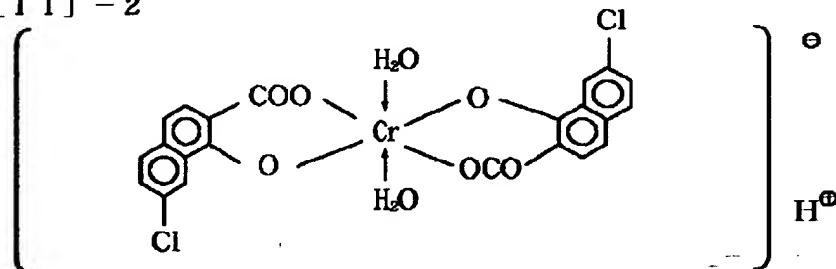
錯体 [11] - 1



【0248】

★ ★ 【化12】

錯体 [11] - 2

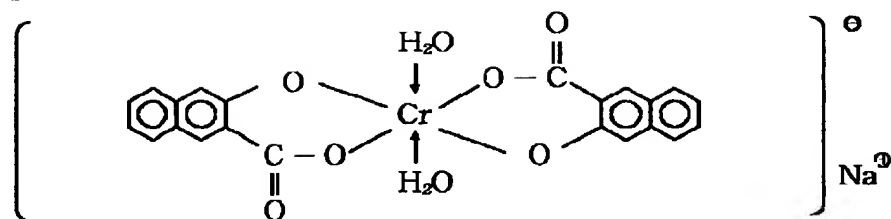


【0249】

☆ ☆ 【化13】

錯体 <sup>47</sup>[11] - 3

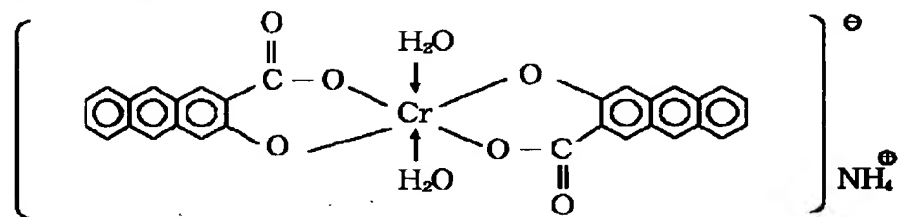
48



【0250】

\* \* 【化14】

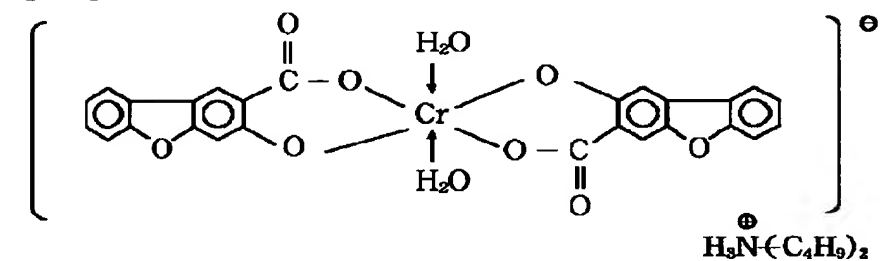
錯体 [11] - 4



【0251】

\* \* 【化15】

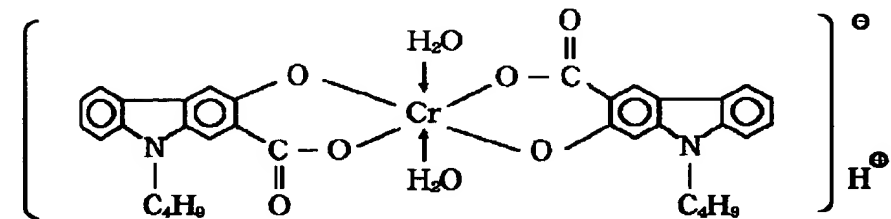
錯体 [11] - 5



【0252】

\* \* 【化16】

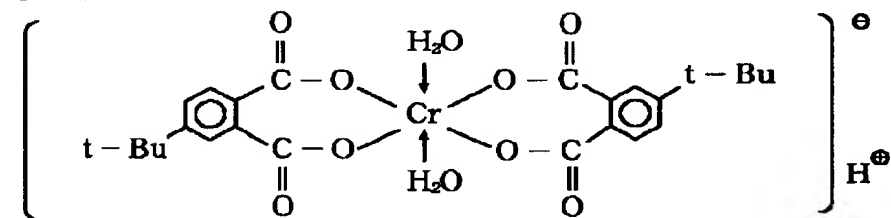
錯体 [11] - 6



【0253】

☆ ☆ 【化17】

錯体 [11] - 7

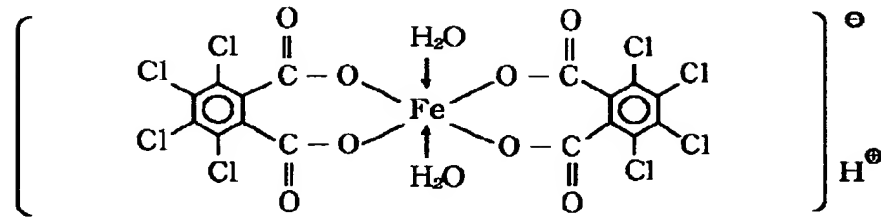


【0254】

◆ ◆ 【化18】

49  
錯体 [I I] - 8

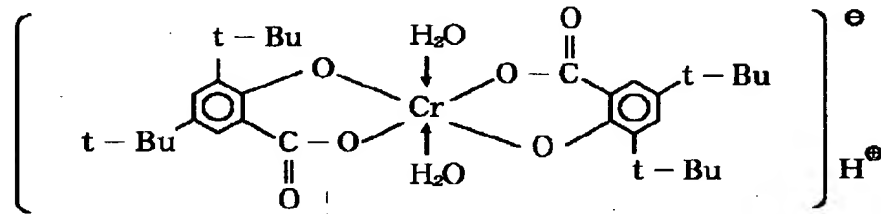
50



【0255】

\* \* 【化19】

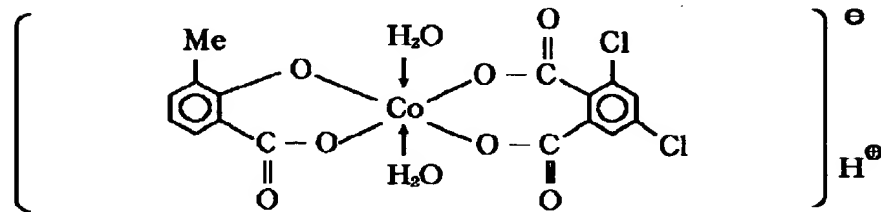
錯体 [I I] - 9



【0256】

\* \* 【化20】

錯体 [I I] - 10



【0257】これらの金属錯体は、単独でも或いは2種以上組み合わせて用いることが可能である。

【0258】上記金属錯体を荷電制御剤として用いる場合、添加量は上述した様に良好な摩擦帯電性を保持しつつ、上記荷電制御剤による現像スリーブ表面の汚染による現像力の低下及び環境安定性の低下といった弊害を最小限に抑えるために結着樹脂100重量部に対して、0.1～5重量部の添加量が好ましい。

【0259】また、本発明の磁性トナーには、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例えば、シリカ微粉末あるいは、酸化チタン微粉末を単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0260】本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0261】さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸

★気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0262】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0263】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30～1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコ

30

40

★50

51

ーンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロロフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が好ましい。

【0264】シリコンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカへシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0265】さらに本発明に用いられるシリカ微粉体の疎水化処理の好ましい系体は、ジメチルジクロロシランで処理し、次いでヘキサメチルジシラザンで処理し、次いでシリコンオイルで処理することにより調製する方法が挙げられる。

【0266】上記のようにシリカ微粉体を2種以上のシランカップリング剤で処理し、後にオイル処理することが疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

【0267】上記シリカ微粉体における疎水化処理、更には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したのも本発明において使用可能であり、シリカ系同様に好ましい。

【0268】本発明中の磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【0269】例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0270】樹脂微粒子としては、その平均粒径が0.03~1.10 $\mu$ mのものが好ましく、その樹脂を構成する重合性単量体としては、スチレン・ $\alpha$ -メチルスチレン・ $m$ -メチルスチレン・ $p$ -メチルスチレン・ $p$ -メトキシスチレン・ $p$ -エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸・メタクリル酸等のメタクリル酸類、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸 $n$ -ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸 $n$ -プロピル・アクリル酸 $n$ -オクチル・アクリル酸ドデシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアрил・アクリル酸2-クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸 $n$ -プロピル・メタクリル酸 $n$ -ブチル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸 $n$ -オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアрил・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

52

【0271】重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、ソープフリー重合等が使用可能であるが、より好ましくは、ソープフリー重合によって得られる粒子が良い。

【0272】特に、上記特徴を有する樹脂微粒子は、一次帯電装置としてローラ、ブラシあるいは、ブレード等の接触帯電系において、ドラム融着に多大な効果をもたらすことが確認されている。

【0273】無機微粒子としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0274】磁性トナーと混合される無機微粉体または疎水性無機微粉体は、磁性トナー100重量部に対して0.1~5重量部（好ましくは、0.1~3重量部）使用するのが良い。

【0275】本発明に係る静電荷像を現像するためのトナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。

【0276】また、本発明に係るトナーを得るための他の方法として、重合法によってトナーを製造することが可能である。この懸濁重合法トナーは重合性単量体及び本発明の磁性酸化鉄、重合開始剤（更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤及びその他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物あるいは、この単量体組成物をあらかじめ重合したものゝ分散安定剤を含有する連続相（例えば水）中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子としたものである。

【0277】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0278】〔磁性粒子粉末の製造例、並びに、比較製造例〕本発明の画像形成方法に用いるトナーに添加される磁性粒子粉末の製造例、並びに、比較製造例を述べる。

## 53

## 【0279】磁性酸化鉄粒子(a)の製造

硫酸第一鉄溶液中に、 $\text{Fe}^{2+}$ に対して0.95当量の水酸化ナトリウム水溶液を混合した後、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

【0280】その後、ケイ酸ソーダを鉄元素に対してケイ素元素換算で、1.0重量%となるように添加した。次いで $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む第一鉄塩水溶液に温度90℃において空気を通気してpH6~7.5の条件下で酸化反応をすることにより、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を生成した。

【0281】さらにこの懸濁液に(鉄元素に対してケイ素元素換算)0.1重量%のケイ酸ソーダを溶解した水酸化ナトリウム水溶液を残存 $\text{Fe}^{2+}$ に対して1.05当量添加し、さらに温度90℃で加熱しながら、pH8~11.5の条件下で酸化反応してケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成させた。

【0282】生成した磁性酸化鉄粒子を常法により濾過した後、洗浄、乾燥した。得られた磁性酸化鉄粒子の一次粒子は、凝集して凝集体を形成しているので、ミックスマラーを使用して該凝集体を解砕して磁性酸化鉄粒子を一次粒子にするとともに、磁性酸化鉄粒子の表面を平滑にし、表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄粒子(a)を得た。磁性酸化鉄粒子の平均粒径は0.21μmであった。

【0283】磁性酸化鉄粒子(b), (c)の製造  
ケイ酸ソーダの添加量を変える以外は、磁性酸化鉄粒子(a)の製造と同様にして、磁性酸化鉄粒子(b)と(c)を得た。

## 【0284】磁性酸化鉄粒子(d)の製造

磁性酸化鉄粒子(c)と同様にして得た磁性酸化鉄粒子の凝集体をピンミルを使用して一次粒子に解砕して磁性酸化鉄粒子(d)を得た。該磁性酸化鉄粒子(d)は、該磁性酸化鉄粒子(c)と比較して、平滑度が低く、BET比表面積の値は大きかった。

## 【0285】磁性酸化鉄粒子(e)~(g)の製造

磁性酸化鉄粒子(c)の濾過工程前にスラリー液中に硫酸アルミニウムを所定量加え、pHを6~8の範囲に調整して、水酸化アルミニウムとして、磁性酸化鉄粒子の表面処理を行った以外は、同様にして磁性酸化鉄粒子(e)~(g)を得た。

## 【0286】磁性酸化鉄粒子(h), (i)の製造

## 54

磁性酸化鉄粒子(a)の第一段階の反応時に任意の量のケイ酸ソーダを投入し、pHを8~10の範囲に調整すること以外は、磁性酸化鉄粒子(a)の製造と同様にして磁性酸化鉄粒子(h)と(i)を得た。

## 【0287】磁性酸化鉄粒子(j), (k)の製造

磁性酸化鉄粒子(a)の第一段階に所定の量のケイ酸ソーダを投入し、更に、投入する水酸化ナトリウム水溶液を $\text{Fe}^{2+}$ に対し1.00当量を超える様に添加し、pHを変えることにより、磁性酸化鉄粒子(j)と(k)を得た。

## 【0288】磁性酸化鉄粒子(l)の製造

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有率が、1.8%となるようにケイ酸ソーダを添加した後、鉄イオンに対して1.0~1.1当量の水酸化アルカリ水溶液を混合し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

【0289】次いで、水溶液のpHを9に維持しながら、温度85℃において空気を通気して、酸化反応をすることにより、ケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成した。さらに、この懸濁液に当初のアルカリ量(ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び水酸化アルカリのナトリウム成分)に対し、1.1当量となるように硫酸第一鉄水溶液を加えた後、溶液のpHを8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期にpHを弱アルカリ側になるように調整し、磁性酸化鉄粒子を得た。

【0290】生成した磁性酸化鉄粒子を常法により、洗浄、口過、乾燥し、次いで凝集している磁性酸化鉄粒子をハンマーミルにより解砕処理し、磁性酸化鉄粒子(l)を得た。

## 【0291】磁性酸化鉄粒子(m)の製造

BET比表面積6.8 $\text{m}^2/\text{g}$ の球状磁性酸化鉄粒子に、BET比表面積400 $\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ微粉体0.8重量%をミックスマラーによって混合し、磁性酸化鉄粒子(m)を得た。

【0292】なお、上記製造例並びに比較製造例で得られた磁性酸化鉄粒子(a)~(m)の呈する諸特性を表1にまとめる。

## 【0293】

## 【表1】

40

55

56

## 磁性酸化鉄粒子の諸特性

磁性酸化鉄粒子	磁性酸化鉄 粒子の平均 粒径( $\mu\text{m}$ )	鉄元素 含有率 (%)	最表面 Fe/Si比 (XPS)	平滑度	嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	BET比 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	7元素 含有率 (%)	最表面 Fe/Al比 (XPS)	全細孔容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	ミクロン 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ハミ 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	吸脱着等 温度の ヒステリシス の有無	水分量
(a)	0.21	1.09	1.8	0.53	1.10	10.0	-	-	$1.1 \times 10^{-2}$	4.8	5.3	無	0.92
(b)	0.19	1.82	1.2	0.41	1.12	14.6	-	-	$1.5 \times 10^{-2}$	7.2	7.3	無	1.05
(c)	0.20	0.48	3.5	0.65	1.00	8.7	-	-	$9.2 \times 10^{-3}$	3.7	3.9	無	0.54
(d)	0.20	0.48	3.5	0.65	0.83	8.9	-	-	$1.2 \times 10^{-2}$	4.3	6.4	無	0.84
(e)	0.21	0.80	2.4	0.60	1.10	9.1	0.25	1.40	$1.1 \times 10^{-2}$	5.0	5.3	無	0.89
(f)	0.21	0.80	2.4	0.59	1.11	9.3	0.05	8.7	$1.3 \times 10^{-2}$	5.2	6.2	無	0.87
(g)	0.21	0.80	2.4	0.52	1.12	10.5	1.52	0.32	$1.2 \times 10^{-2}$	4.9	5.9	無	0.88
(h)	0.21	1.68	1.2	0.29	0.75	18.9	-	-	$1.9 \times 10^{-2}$	9.8	9.9	有	1.12
(i)	0.25	0.87	1.3	0.31	0.81	14.8	-	-	$1.5 \times 10^{-2}$	7.8	7.2	有	1.03
(j)	0.21	0.25	4.2	0.81	1.06	6.8	-	-	$6.9 \times 10^{-3}$	3.2	3.6	無	0.37
(k)	0.20	2.40	0.9	0.28	0.60	20.4	-	-	$2.2 \times 10^{-2}$	11.3	9.3	有	1.17
(l)	0.21	1.80	0.8	0.24	0.49	23.0	-	-	$2.5 \times 10^{-2}$	12.5	10.5	有	1.20
(m)	0.23	0.80	0.1	0.51	1.04	9.7	-	-	$1.1 \times 10^{-2}$	4.7	5.0	無	1.10

【0294】〔磁性酸化鉄粒子の表面被覆処理の実施例〕

磁性酸化鉄粒子(a)の表面被覆処理の実施例

磁性酸化鉄粒子(a)100重量部とシリル化剤としてデシルトリメトキシシラン0.3重量部をシンプソン・ミックスマーラーに投入し、50~60℃の温度範囲で45分間作動することにより、該磁性酸化鉄粒子(a)\*50

\*の粒子表面を該シリル化剤で被覆処理を施し、本発明の磁性粒子粉末(A)を得た。

【0295】得られた磁性粒子粉末(A)のBET比表面積は9.8( $\text{m}^2/\text{g}$ )、嵩密度は、1.15( $\text{g}/\text{cm}^3$ )であり、処理前の磁性酸化鉄粒子(a)の呈する値とほぼ同等であった。また、磁気特性にも変化は見られなかった。

【0296】磁性酸化鉄粒子(b)～(m)の表面被覆処理の実施例

磁性酸化鉄粒子(b)～(m)、反応性を有する表面改質剤の種類、及び、添加量、更に、処理装置の種類、及び、条件を種々変化させ、本発明の磁性粒子粉末(B)\*

\*～(M)を得た。

【0297】この時の主要製造条件と得られた磁性粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0298】

【表2】

磁性粒子粉末の主要製造条件と諸特性

磁性粒子粉末	磁性酸化鉄粒子 (処理母体)	反応性を有する表面改質剤		粒子表面の被覆条件			処理後の粉体特性	
		種類	添加量 (重量部)	装置	温度 (℃)	時間 (分)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	真密度 (g/cm <sup>3</sup> )
(A)	(a)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	9.9	1.13
(B)	(b)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	14.3	1.15
(C)	(c)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	8.2	1.03
(D)	(d)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	9.7	0.89
(B-1)	(e)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	9.0	1.08
(B-2)	(e)	シリカ系(チタニウム系)	0.08	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	9.3	1.10
(B-3)	(e)	シリカ系(チタニウム系)	2.0	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	9.0	1.20
(B-4)	(e)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	8.9	1.15
(B-5)	(e)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	30	45	9.2	1.09
(F)	(f)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	9.1	1.15
(G)	(g)	シリカ系(チタニウム系)	0.3	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	10.9	1.18
(H)	(h)	シリカ系(チタニウム系) (105)	1.0	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	14.8	0.95
(I-1)	(i)	シリカ系(チタニウム系) (105)	1.0	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	14.0	1.04
(I-2)	(i)	シリカ系(チタニウム系) (105)	1.0	シリカ系・ミックスマラー	25～30	5	14.3	0.85
(J)	(j)	シリカ系(チタニウム系) (105)	1.0	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	8.5	1.08
(K)	(k)	シリカ系(チタニウム系) (105)	1.0	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	19.5	0.69
(L)	(l)	シリカ系(チタニウム系) (105)	1.0	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	21.0	0.77
(M)	(m)	シリカ系(チタニウム系) (105)	1.0	シリカ系・ミックスマラー	50～60	45	9.4	1.16

実施例

【0299】次に、本発明に用いられるワックス成分の ※表3にまとめる。

内容をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に※50 【0300】すなわち、C<sub>50</sub>の高級アルコールを75w

t%含有するポリエチレンワックス<A>、C<sub>30</sub>の高級アルコールを62wt%含有するポリプロピレンワックス<B>、C<sub>50</sub>の高級脂肪酸を67wt%含有するポリエチレンワックス<C>、アーク法より合成された炭化水素を分別することにより得られたワックス<D>、チーグラー触媒により低圧重合した炭化水素を分別する\*

\*ことにより得られたワックス<E>、C<sub>22</sub>の高級アルコールを主成分とするワックス<a>、ポリエチレンの熱分解より得られたワックス<b>、及び、ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス<c>である。

【0301】

【表3】

ワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

ワックス成分	DSC データ			GPC データ			内 容
	降 温 時 最大発熱 ピーク温度 (℃)	昇 温 時 対応吸熱 ピーク温度 (℃)	温度差	Mw	Mn	Mw/Mn	
< A >	99	96	3	870	440	1.98	構造式がCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> CH <sub>2</sub> OHで代表される高級アルコールを75wt%含有するポリプロピレンワックス
< B >	78	74	4	520	240	2.17	構造式がCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> CH <sub>2</sub> OHで代表される高級アルコールを82wt%含有するポリプロピレンワックス
< C >	106	97	9	910	340	2.68	構造式がCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>48</sub> COOHで代表される高級脂肪酸を67wt%含有するポリプロピレンワックス
< D >	111	115	4	1300	990	1.31	アーク法より合成された炭化水素より分別されたワックス
< E >	120	127	7	2050	1350	1.51	チーグラー触媒により低圧重合した炭化水素より分別されたワックス
< a >	68	64	4	400	180	2.22	構造式がCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> CH <sub>2</sub> OHで代表される高級アルコール系ワックス
< b >	125	113	12	3200	750	4.27	ポリエチレンの熱分解より得られたワックス
< c >	140	100	40	7100	170	4.18	ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス

【0302】〔結着樹脂の製造例〕本発明の磁性トナーに好適な結着樹脂（樹脂組成物）の製造例を述べる。

【0303】樹脂組成物の製造例1

低分子量重合体（L-1）の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0304】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子量重合体（L-1）溶液を得た。

【0305】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体（L-1）を分析したところ、Mw=8,500、Mn=4,300、P Mw=7,000、Tg=60℃であった。

※【0306】高分子量重合体（H-1）の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジビニルベンゼン0.005重量部、及び、2,2-ビス（4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）アロバン（10時間半減期温度；92℃）0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、懸濁液とした。

【0307】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減期温度；72℃）0.1重量部を追添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0308】反応終了後の懸濁液に、得られた高分子量重合体（H-1）の酸価（AV=8.0）の2倍当量の



61

NaOH水溶液を投入し、2時間撹拌を行った。

【0309】該高分子量重合体(H-1)を汙別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=180$ 万、 $M_n=11$ 万、 $PM_w=120$ 万、 $T_g=60^\circ\text{C}$ であった。

#### 【0310】バインダーの製造

4つ口フラスコ内に、キシレン100重量部、上記高分子量重合体(H-1)30重量部、前記ワックス成分A(代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ で表される高級アルコール系ワックス)7重量部とを投入し、昇温して還流下で撹拌し、予備溶解を行う。この状態で12時間保持した後、高分子量重合体(H-1)とワックス成分Aとの均一な予備溶解液(Y-1)を得た。この予備溶解液中の固形分の $T_g$ は $55^\circ\text{C}$ であった。

【0311】上記予備溶解液(Y-1)と該低分子量重合体(L-1)の均一溶液280重量部を還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(I)を得た。該樹脂組成物(I)の分子量を測定したところ、7,000と115万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は49、 $T_g$ は $57^\circ\text{C}$ であった。

【0312】また、該樹脂組成物(I)の揮発成分量は、0.13重量%、残留キシレン量は990ppm、未反応スチレン量は80ppmであった。

【0313】更に、この樹脂組成物の薄片をビデオマイクロスコプ(ウイルソン社製)で観察したところ、再凝集もなく非常に良好な分散が確認された。

#### 【0314】樹脂組成物の製造例2

##### バインダーの製造

4つ口フラスコ内に、キシレン100重量部、上記高分子量重合体(H-1)30重量部を投入し、昇温して還流下で12時間撹拌し、高分子量重合体(H-1)の均一な溶解液を得た。

【0315】上記溶解液を上記該低分子量重合体(L-1)の均一溶液280重量部と還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(II)を得た。

【0316】該樹脂組成物(II)の分子量を測定したところ、7,000と105万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は49、 $T_g$ は $60^\circ\text{C}$ であった。

【0317】また、該樹脂組成物(II)の揮発成分量は、0.22重量%、残留キシレン量は1,700ppm、未反応スチレン量は300ppmであった。

#### 【0318】樹脂組成物の製造例3

##### 低分子量重合体(L-2)の合成

ガラス製オートクレープ内にキシレン300重量部を投入し、撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、密封し、 $200^\circ\text{C}$ まで昇温させた。

【0319】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレ

62

ン70重量部とジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子量重合体(L-2)溶液を得た。

【0320】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-2)を分析したところ、 $M_w=3,500$ 、 $M_n=2,500$ 、 $PM_w=3,000$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ であった。

#### 【0321】高分子量重合体(H-2)の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、ジビニルベンゼン0.001重量部、及び、1,1-ビス(ジ-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(10時間半減期温度; $90^\circ\text{C}$ )0.1重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。

【0322】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、 $85^\circ\text{C}$ まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド(10時間半減期温度; $72^\circ\text{C}$ )0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0323】該高分子量重合体(H-2)を汙別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=160$ 万、 $M_n=15$ 万、 $PM_w=80$ 万、 $T_g=60^\circ\text{C}$ であった。

#### 【0324】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子量重合体(H-2)の溶解液を調製し、該低分子量重合体(L-2)溶液280重量部と還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(III)を得た。

【0325】該樹脂組成物(III)の分子量を測定したところ、3,100と81万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は49、 $T_g$ は $58^\circ\text{C}$ であった。

【0326】また、該樹脂組成物(III)の揮発成分量は、0.27重量%、残留キシレン量は1,900ppm、未反応スチレン量は390ppmであった。

#### 【0327】樹脂組成物の製造例4

##### バインダーの製造

4つ口フラスコ内にキシレン300重量部を投入し、撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、還流温度まで昇温させた。

【0328】同温度で還流状態を保ちながらスチレン44重量部、アクリル酸-n-ブチル6重量部、及び、1,1-ビス(ジ-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン2重量部の混合液を3時間かけて滴下した後、2時間重合させた。その後、新たにスチレン20重量部、アクリル酸-n-ブチル5重量部、更に、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3重量部を添加し、追加重合を行った

## 63

後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(IV)を得た。

【0329】トナー用樹脂組成物(IV)を分析したところ、25,000にピークを有し、16万にショルダーを形成し、 $M_w/M_n$ は1.7、 $T_g$ は60℃であった。

【0330】また、該樹脂組成物(IV)の揮発量成分は、0.39重量%、残留キシレン量は2,700ppm、未反応スチレン量は900ppmであった。

【0331】樹脂組成物の製造例5  
バインダーの製造

4つ口フラスコ内に脱気水300重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前記低分子量重合体(L-2)40重量部、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル24重量部、ジビニルベンゼン1重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド4重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0332】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持し、パール状の樹脂組成物(V)を得た。

【0333】該樹脂組成物(V)の分子量を測定したところ、3,000にピークを有し、11万にショルダーを形成し、 $M_w/M_n$ は2.3、 $T_g$ は63℃であった。

【0334】また、該樹脂組成物(V)の揮発成分量が0.5重量%であった為、水蒸気蒸留と減圧乾燥を繰返し、揮発成分量が0.04重量%、未反応スチレン160ppm、ベンズアルデヒド量は30ppmにした。

【0335】樹脂組成物の製造例6  
低分子量重合体(L-3)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸n-ブチル23重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

【0336】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-3)を分析したところ、 $M_w=35,000$ 、 $M_n=20,000$ 、 $PM_w=30,000$ 、 $T_g=58℃$ であった。

【0337】高分子量重合体(H-3)の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0338】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。

【0339】該高分子量重合体(H-3)を分別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=96万$ 、 $M_n=45万$ 、 $PM_w=60万$ 、 $T_g=60℃$ であった。

## 64

【0340】バインダーの製造

4つ口フラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)70重量部、高分子量重合体(H-3)30重量部を投入し、昇温して還流下で12時間攪拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して樹脂組成物(i)を得た。

【0341】該樹脂組成物(i)の分子量を測定したところ、30,500と55万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は3.0、 $T_g$ は60℃であった。

10 【0342】また、該樹脂組成物(i)の揮発量成分は、0.50重量%、残留キシレン量は3,900ppm、未反応スチレン量は700ppmであった。

【0343】樹脂組成物の製造例7

低分子量重合体(L-4)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

20 【0344】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-4)を分析したところ、 $M_w=20,000$ 、 $M_n=8,000$ 、 $PM_w=10,000$ 、 $T_g=58℃$ であった。

【0345】高分子量重合体(H-4)の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

30 【0346】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。

【0347】該高分子量重合体(H-4)を分別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=70万$ 、 $M_n=30万$ 、 $PM_w=40万$ 、 $T_g=60℃$ であった。

【0348】バインダー製造

4つ口フラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)70重量部、高分子量重合体(H-3)30重量部を投入し、昇温して還流下12時間攪拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して樹脂組成物(ii)を得た。

40 【0349】該樹脂組成物(ii)の分子量を測定したところ、30,500と30万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は3.0、 $T_g$ は60℃であった。

【0350】また、該樹脂組成物(ii)の揮発量成分は、0.37重量%、残留キシレン量は2,400ppm、未反応スチレン量は550ppmであった。

【0351】樹脂組成物の製造例8

高分子量重合体(H-5)の合成

50 4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルア

ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。

【0352】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。

【0353】該高分子量重合体(H-5)を分別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=96$ 万、 $M_n=5$ 万、 $PM_w=60$ 万、 $T_g=60$ ℃であった。

#### 【0354】バインダーの製造

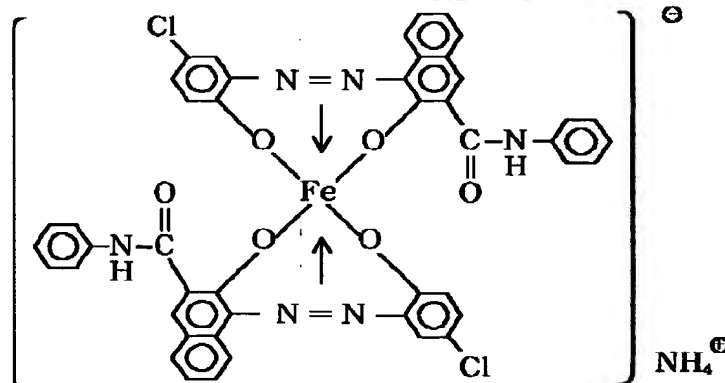
4つ口フラスコ内に、トルエン900重量部、上記高分子量重合体(H-5)150重量部、及び、前記ワックス成分a(代表される構造式が $CH_3(CH_2)_{18}CH_2OH$ で表される高級アルコール系ワックス)90重量部を投入し、撹拌しながらフラスコ内を十分に窒素で置換\*

#### トナーの製造例1

- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末(d) 100重量部
- ・樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物(I) 100重量部
- ・負荷電性制御剤(下記構造式で示されるモノアゾ系鉄錯体) 2重量部

#### 【0360】

※ ※【化21】



【0361】上記混合物を、130℃に加熱された二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径( $D_4$ )が5.4 $\mu m$ である負帯電性磁性トナー分級粉を得た。また、個数粒度分布における3.17 $\mu m$ 以下の粒子の存在割合(N)は22%であった。

【0362】この磁性トナー分級粉100重量部と、ジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラン処理し、次いでジメチルシリコンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体(BET300 $m^2/g$ )1.5重量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明の磁性トナー(1)を調製した。該磁性トナーの空隙率★

\*した後、昇温して還流させる。

【0355】この還流下で、スチレン310重量部、アクリル酸-n-ブチル40重量部、及びアゾビスイソチロニトリル3重量部を溶解した混合物を2.5時間かけて滴下しながら溶液重合を行った。

【0356】更に4時間重合を行った後、有機溶剤を除去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して樹脂組成物(iii)を得た。

【0357】また、該樹脂組成物(iii)の揮発量成分は、0.57重量%、残留キシレン3,900ppm、未反応スチレン量は1,400ppmであった。

【0358】[トナー製造例、及び、比較製造例]本発明の磁性トナーの製造例、並びに比較製造例について述べる。

#### 【0359】

★は0.62であった。

【0363】該磁性トナー(1)を分析したところ、 $P_1M_w=7000$ 、 $P_2M_w=88$ 万、分子量1000以下の面積%=7.0%、分子量100万以上の面積%=15.6%であった。また、THF不溶分=1.5重量%で、揮発成分の含有量=0.016重量%であった。

#### 【0364】トナー製造例2、3、並びに、比較製造例1

分級時の製造条件を変える以外、前記トナーの製造例1と同様にして本発明の磁性トナー(2)、(3)、並びに、比較用磁性トナー(33)を調製した。

【0365】上記で得られた磁性トナー(1)~(3)、及び、比較用磁性トナー(33)の処方内容と諸特性を表4にまとめる。

#### 【0366】

【表4】

## トナーの処方内容、及び、諸特性

	トナー No.	処方内容			粒度分布		空隙率
		磁性粒子 粉末	樹脂 組成物	ワックス 成分	重量平均径 D <sub>w</sub> (μm)	3.17μm 以下の 存在割合N (個数%)	
製造例1	(1)	(d)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.4	22	0.62
製造例2	(2)	(d)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	3.6	88	0.68
製造例3	(3)	(d)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	6.4	5	0.52
比較製造例1	(33)	(d)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	6.9	25	0.60

【0367】トナーの製造例4～21

前記磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末

(A)～(M)を用いた以外、前記のトナー製造例1と  
同様に本発明の磁性トナー(4)～(21)を調製  
した。

\*【0368】上記で得られた磁性トナー(4)～(21)の処方内容と諸特性を表5にまとめる。

【0369】

【表5】

## トナーの処方内容、及び、諸特性

	トナー No.	処方内容			粒度分布		空隙率
		磁性粒子 粉末	樹脂 組成物	ワックス 成分	重量平均径 D <sub>w</sub> (μm)	3.17μm 以下の 存在割合N (個数%)	
製造例4	(4)	(A)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.4	22	0.62
製造例5	(5)	(B)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.5	19	0.63
製造例6	(6)	(C)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.6	17	0.59
製造例7	(7)	(D)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.5	20	0.64
製造例8	(8)	(E-1)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.7	22	0.63
製造例9	(9)	(E-2)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.6	21	0.61
製造例10	(10)	(E-3)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.4	23	0.59
製造例11	(11)	(E-4)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.7	22	0.60
製造例12	(12)	(E-5)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.8	24	0.62
製造例13	(13)	(F)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.9	25	0.66
製造例14	(14)	(G)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.8	24	0.68
製造例15	(15)	(H)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.9	27	0.67
製造例16	(16)	(I-1)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.6	17	0.58
製造例17	(17)	(I-2)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.6	18	0.59
製造例18	(18)	(J)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.8	19	0.59
製造例19	(19)	(K)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.8	20	0.61
製造例20	(20)	(L)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	6.2	20	0.50
製造例21	(21)	(M)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	6.1	21	0.51

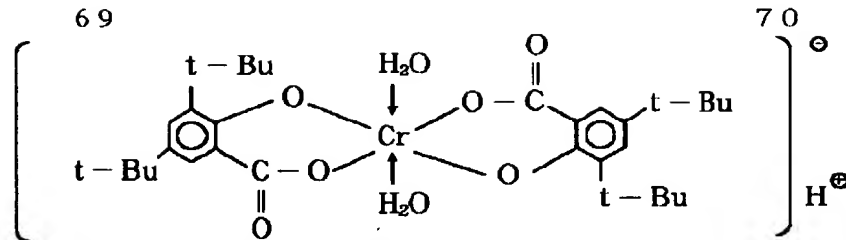
【0370】

トナーの製造例22

- 磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末 100重量部
- 樹脂組成物の製造例2で得られた樹脂組成物(I I) 100重量部
- 前記表3のワックス成分<A> 7重量部
- 負荷電性制御剤(下記構造式で示されるサリチル酸系鉄鉛体) 2重量部

【0371】

※5※【化22】



【0372】上記混合物を前記トナーの製造例1と同様に、重量平均径(D<sub>4</sub>)5.5μmの磁性トナー分級粉を得た。また、個数粒度分布における3.17μm以下の粒子の存在割合(N)は18%であった。

【0373】該磁性トナー分級粉100重量部とジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体(BET200m<sup>2</sup>/g)1.5重量部とソーパフリー重合により得られたスチレン-アクリル系微粒子(平均粒径0.05μm)0.03重量部とをヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明の磁性トナー(22)を調製した。該磁性トナー(22)の空\*

\* 隙率は0.58であった。

【0374】トナー製造例23~32

前記の樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物(I I)~(V)、並びに、(i)~(iii)の各々100重量部を用いた以外、前記のトナーの製造例22と同様に本発明の磁性トナー(23)~(32)を調製した。

【0375】上記で得られた磁性トナー(22)~(32)の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

【0376】

【表6】

トナーの処方内容、及び、諸特性

	トナーNo.	処方内容			分子量分布				TBP不溶分(重量%)	揮発成分(重量%)	粒度分布		空隙率
		磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	P <sub>1</sub> Mw	P <sub>2</sub> Mw	分子量1000以下の面積%	分子量100万以上の面積%			重量平均径D <sub>4</sub> (μm)	3.17μm以下の存在割合N(%)	
製造例22	(22)	(B-4)	(II)	<A>	7000	73万	7.0	12.0	1.0	0.020	5.5	18	0.58
製造例23	(23)	(B-4)	(II)	<B>	7000	70万	7.0	12.4	1.2	0.044	5.6	17	0.57
製造例24	(24)	(B-4)	(II)	<C>	7000	75万	7.0	13.8	1.5	0.084	5.2	19	0.61
製造例25	(25)	(B-4)	(III)	<A>	3000	50万	13.7	3.9	1.8	0.053	5.8	20	0.55
製造例26	(26)	(B-4)	(III)	<D>	3000	50万	13.5	3.7	1.4	0.080	5.9	19	0.54
製造例27	(27)	(B-4)	(IV)	<E>	25000	14万(低L <sub>1</sub> 、高M <sub>2</sub> )	3.3	1.2	2.3	0.098	6.1	22	0.52
製造例28	(28)	(B-4)	(V)	<D>	3000	162万	9.8	23.6	4.0	0.014	6.3	11	0.68
製造例29	(29)	(A)	(i)	<a>	30000	25万	2.7	2.4	0	0.130	6.2	15	0.51
製造例30	(30)	(A)	(ii)	<b>	10000	21万	7.5	0.8	0	0.095	6.2	19	0.52
製造例31	(31)	(A)	(ii)	<c>	10000	18万	8.5	0	0	0.049	6.4	22	0.49
製造例32	(32)	(A)	(iii)	<a>	20000	45万	17.0	6.6	1.7	0.098	6.7	21	0.48

P<sub>1</sub>Mw：低分子量領域でのピーク分子量

P<sub>2</sub>Mw：高分子量領域でのピーク分子量

【0377】〔現像スリーブの製造例、並びに、比較製造例〕本発明の画像形成方法に用いられるトナー担持体(現像スリーブ)の製造例について述べる。

【0378】現像スリーブの製造例1~4

ケイ素、鉄、マンガン等が微量含有されたアルミニウム合金の板体から絞りしごき法(Drawing & Ironing法)によりアルミニウム製のスリーブを作製した。この際、しごき工程でのダイスの硬度、表面粗さ、形状と潤滑油のグレードを種々変えることで、表面粗さ形状の異なる現像スリーブ1~4を得た。 ※

40※【0379】現像スリーブの比較製造例

上記現像スリーブの製造例4で得られた現像スリーブ4の表面をサンドペーパー法により追加工し、比較用現像スリーブを得た。

【0380】尚、上記現像スリーブの製造例1~4、並びに、比較製造例で得られた現像スリーブ1~4、並びに、比較用現像スリーブの呈する表面粗さ形状を表7にまとめる。

【0381】

【表7】

## 現像スリーブの表面粗さ形状

	現像スリーブ No.	中心線平均粗さ Ra (μm)	平面の面積 占有率 (%)	平均ピッチ λ (μm)	十点平均粗さ Rz (μm)
製造例1	現像スリーブ1	0.22	78	195.6	2.0
製造例2	現像スリーブ2	0.46	49	133.9	3.6
製造例3	現像スリーブ3	0.79	20	62.6	6.8
製造例4	現像スリーブ4	1.47	6	1.2	12.9
比較製造例	比較用現像スリーブ	1.62	3	0.3	1.5

【0382】〔実施例、並びに、比較例〕本実施例中では、市販のレーザービームプリンターLBP-PX、並びに、LBP-EX（共にキヤノン社製）を以下に示す様に改造し、再設定して用いた。

【0383】実施例1～3、並びに、比較例1評価機として、LBP-PXを改造して用いた。即ち、図9において、一次帯電ローラー11としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体上にレーザー露光（600dpi）により暗部電位 $V_D = -600V$ 、明部電位 $V_L = -150V$ を形成した。

【0384】トナー担持体16としてスリーブ製造例3の現像スリーブ3を使用し、次いで、露光ドラム10（直径24mm）と該現像スリーブ3との間隙（S-D間）を $300\mu m$ とし現像磁極800ガウス、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長10mmのウレタンゴム製ブレード18を $6g/cm$ の線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -400V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1200V$ 、周波数1800Hzを用いた。

【0385】また、加熱定着装置Hの、加熱体21の検温素子21dの表面温度は $130^\circ C$ 、加熱体21-シリコンゴムの発泡体を下層に有するスポンジ加圧ローラー23間の総圧は4kg、加圧ローラーとフィルムのニップは4mmとし、定着フィルム22には、転写材との接触面にPTFE（高分子量タイプ）に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ $40\mu m$ の耐熱性ボ\*

\*リイミドフィルムを使用した。

【0386】以上の設定条件で、常温常湿（ $25^\circ C$ 、60%RH）、低温低湿（ $15^\circ C$ 、10%RH）及び、高温高湿（ $30^\circ C$ 、80%RH）環境下、6枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例1～3、並びに、比較製造例1で得られた磁性トナー（1）～（3）、及び、比較用磁性トナー（33）の各々を逐次補給しながら連続モード（すなわち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0387】また、同時に、用いた画像形成装置と上記現像剤とのマッチングについて評価した。

【0388】実施例4、5並びに、比較例2、3弾性ブレードの自由長を種々変えることにより、現像スリーブ上のトナーコート量を調整した後、現像スリーブ面の静電潜像担持体面との移動速度比を変更した以外、前記実施例1と同様にして評価した。

【0389】以上の評価結果を表8、9にまとめる。

【0390】実施例6～23

前記のトナー製造例4～21で得られた磁性トナー（4）～（21）を用いた以外、前記実施例1と同様にして評価した。

【0391】以上の評価結果を表10、11にまとめる。

【0392】

【表8】

73  
プ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

	トナー No.	常 温 常 湿						低 温 低 湿						高 温 高 湿								
		画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け	画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け	画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け
実施例1	(1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○
実施例2	(2)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○
実施例3	(3)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	◎	○	◎	○	○	◎	○	
実施例4	(1)	○	△	△	△	◎	○	○	○	△	○	○	△	○	◎	○	○	△	○	○	△	
実施例5	(1)	○	○	○	○	○	○	◎	○	△	△	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	
比較例1	(33)	◎	△	△	△	◎	○	◎	◎	○	○	△	△	×	○	◎	△	○	△	×	△	△
比較例2	(1)	△	×	△	△	◎	×	○	△	△	○	○	×	○	○	△	○	△	○	△	△	
比較例3	(1)	○	△	○	△	△	△	○	○	△	△	×	○	×	○	△	×	×	△	△	×	×

【0393】

\* \* 【表9】  
画 像 形 成 装 置 マ ッ チ ン グ 評 価 結 果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現 像 スリ ー プ 表 面 移 動 速 度 比	現 像 ス リ ー プ		感 光 フ ラ ム 表 面 性	定 着 フ ィ ル ム	
				塗布状態	表面性		表面性	固着状況
実施例1	(1)	0.46	1.15	◎	◎	○	◎	◎
実施例2	(2)	0.55	1.15	○	○	○	◎	○
実施例3	(3)	0.40	1.15	○	◎	○	○	◎
実施例4	(1)	0.22	3.00	◎	○	○	◎	◎
実施例5	(1)	0.79	1.07	○	◎	○	◎	◎
比較例1	(33)	0.66	1.15	△	△	○	◎	◎
比較例2	(1)	0.13	6.00	△	×	○	◎	◎
比較例3	(1)	0.95	0.90	△	○	○	◎	◎

【0394】

※ ※ 【表10】

75 プ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果 76

[illegible]

【0395】

\* \*【表11】  
画像形成装置マッピング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現像スリーブ		感 光 ドラム 表 面 性	定着フィルム	
			塗布状態	表面性		表面性	固着状況
実施例6	(4)	0.46	◎	◎	○	◎	◎
実施例7	(5)	0.44	○	◎	○	○	◎
実施例8	(6)	0.49	○	◎	◎	○	◎
実施例9	(7)	0.48	○	◎	○	○	○
実施例10	(8)	0.43	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	(9)	0.42	◎	◎	○	○	◎
実施例12	(10)	0.47	◎	◎	◎	◎	◎
実施例13	(11)	0.45	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	(12)	0.45	◎	◎	○	○	◎
実施例15	(13)	0.48	△	◎	○	◎	◎
実施例16	(14)	0.46	△	◎	◎	◎	◎
実施例17	(15)	0.44	△	○	◎	◎	◎
実施例18	(16)	0.46	△	○	○	○	◎
実施例19	(17)	0.49	△	△	△	○	○
実施例20	(18)	0.50	△	△	△	△	○
実施例21	(19)	0.50	△	△	△	△	△
実施例22	(20)	0.49	△	△	△	○	○
実施例23	(21)	0.48	△	△	○	△	○

【0396】 实施例24~34

評価機として、LBP-EXを改造してを用い、一次帯電ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm，当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光（600dpi）により暗部電位 $V_D = -700V$ 、明部電位 $V_L = -200V$ を形成した。トナー担持体としてスリーブ製造例2の現像スリーブ2を使用し、次いで、感光ドラムと該現像スリーブ2との間隙（S-D間）を300 $\mu m$ とし現像磁極800ガウス、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長8mmのウレタン※50

40※ゴム製ブレードを15 g/cmの線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -500$  V、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1600$  V、周波数2200 Hzを用いた。また、加熱定着装置の設定温度は150℃とした。

【0397】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）、低温低湿（15℃、10%RH）、及び、高温高湿（30℃、80%RH）環境下、12枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例22～32で得られた磁性トナー（22）～（32）の各々を逐次補給しながら間歇モード（すなわち、



1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、トナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0398】また、同時に、用いた画像形成装置と上記\*

\*トナーとのマッチングについても評価した。

【0399】以上の評価結果を表12、13にまとめる。

【0400】

【表12】

プリントアウト画像評価結果

	試 No.	常 温 常 湿							低 温 低 湿							高 温 高 湿							定 容 性	耐 オフ セット 性
		画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け		
実施例 24	(22)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 25	(23)	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	◎	◎
実施例 26	(24)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	△	◎	◎	△	◎	◎	◎
実施例 27	(25)	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○
実施例 28	(26)	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△	◎	△	
実施例 29	(27)	○	○	○	△	○	◎	○	△	△	△	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	△	△	△
実施例 30	(28)	◎	○	◎	○	○	◎	○	○	○	△	○	○	○	○	◎	△	○	○	○	○	△	△	○
実施例 31	(29)	○	△	△	○	○	◎	○	△	△	△	△	○	○	○	△	△	△	△	○	△	△	△	△
実施例 32	(30)	△	△	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 33	(31)	△	△	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 34	(32)	○	○	△	○	○	○	○	△	△	△	△	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△

【0401】

※ ※【表13】  
画像形成装置マッチング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現像スリーブ		露光 フラム 表面性	定容フィルム	
			塗布状態	表面性		表面性	固着状況
実施例24	(22)	0.36	◎	◎	◎	◎	◎
実施例25	(23)	0.37	◎	◎	◎	○	○
実施例26	(24)	0.36	◎	◎	◎	◎	◎
実施例27	(25)	0.35	○	○	○	○	○
実施例28	(26)	0.39	○	△	○	○	○
実施例29	(27)	0.33	○	△	△	○	△
実施例30	(28)	0.35	○	○	△	△	○
実施例31	(29)	0.34	△	△	△	△	△
実施例32	(30)	0.36	△	△	△	△	△
実施例33	(31)	0.36	○	△	△	△	△
実施例34	(32)	0.38	△	△	△	○	△

【0402】実施例35～37、並びに、比較例  
現像スリーブを前記現像スリーブの製造例1、3、4、  
及び、比較製造例で得られた現像スリーブ1、3、4、  
及び比較用現像スリーブの各々と交換する以外、前記実  
施例と同様にプリントアウト試験を行い、得られたプリ  
ントアウト画像の評価と用いた現像スリーブのマッチン★

★グの評価を行った。

【0403】以上の評価結果を表14、15にまとめ  
る。

【0404】

【表14】

79  
プ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

	ト No.	現像 スリ No.	常 温 常 湿						低 温 低 湿						高 温 高 湿								
			画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー ブ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー ブ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー ブ ゴ ー ス ト	中 抜 け
実施例 35	(22)	現像スリ-71	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 36	(22)	現像スリ-73	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○
実施例 37	(22)	現像スリ-74	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	◎	○	○
比較例 4	(22)	比較用 現像スリ-7	◎	○	△	○	△	○	○	◎	◎	×	△	△	△	◎	○	×	△	×	×	○	○

【0405】

【表15】

画像形成装置とのマッチング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現像スリーブ	
			塗布状態	表面性
実施例35	(22)	0.29	◎	◎
実施例36	(22)	0.55	◎	◎
実施例37	(22)	0.70	○	◎
比較例4	(22)	1.10	×	○

\* 【0406】実施例38, 39

評価機として、上記の実施例24で用いたLBP-EXの改造機に図3のようなリユース機構を取り付け、前記のトナーの製造例22, 25で得られた磁性トナー(22)と(25)を用いて同様に評価を行った。

【0407】以上の評価結果を表16, 17にまとめる。

20 【0408】

【表16】

\*  
プ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

	トナー No.	常 温 常 湿						低 温 低 湿						高 温 高 湿								
		画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け	画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け	画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け
実施例38	(22)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	(25)	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	△	○	○	○	○	○	○

【0409】

※ ※【表17】

画像形成装置マッチング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現像スリーブ		感 光 ドラ ム 表 面 性	定着フィルム	
			塗布状態	表面性		表面性	固着状況
実施例38	(22)	0.33	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	(25)	0.30	○	○	○	◎	◎

【0410】本発明の実施例、並びに、比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0411】「プリントアウト画像評価」

&lt;1&gt;画像濃度

通常の複写機用普通紙(75 g/m<sup>2</sup>)に所定の枚数の

プリントアウトを終了した時の画像濃度維持により評価★50

★した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0412】◎:非常に良好(1.40以上)

○:良好 (1.35以上、1.40未満)

△:実用可 (1.00以上、1.35未満)

## 81

×：実用不可（1.00未満）

## 【0413】&lt;2&gt;ドット再現性

潜像電界によって電界が閉じ易く、再現しにくい図12に示す様な小径（50 $\mu$ m $\phi$ ）孤立ドット画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

## 【0414】

◎：非常に良好（欠損2個以下／100個）

○：良好（欠損3～5個／100個）

△：実用可（欠損6～10個／100個）

×：実用不可（欠損11個以上／100個）

## 【0415】&lt;3&gt;画像カブリ

「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（%）を算出し、画像カブリを評価した。

## 【0416】◎：非常に良好（1.5%未満）

○：良好（1.5%以上、2.5%未満）

△：実用可（2.5%以上、4.0%未満）

×：実用不可（4%以上）

## 【0417】&lt;4&gt;、&lt;5&gt;飛び散り、並びに尾引き

図13に示すチェッカー模様をプリントアウトし、非画像部分でのトナーの飛び散りや尾引きの様子を目視で評価した。

## 【0418】◎：非常に良好（ほとんど発生せず）

○：良好（軽微）

△：実用可（ややぼんやりした感じになる）

×：実用不可（顕著）

## 【0419】&lt;6&gt;スリーブゴースト

図14（A）に示した幅aで長さlのベタ黒の帯状画像Xをプリントアウトした後、図14（B）に示した幅b（>a）で長さlのハーフトーン画像Yをプリントアウトした際、該ハーフトーン画像上に現われる濃淡差（図14（c）のA、B、Cの部分）を目視で評価した。

## 【0420】

◎：非常に良好（濃淡差が全く見られない）

○：良好（BとCで軽微な濃淡差が見られる）

△：実用可（A、B、Cの各々で若干の濃淡差が見られる）

×：実用不可（顕著な濃淡差が見られる）

## 【0421】&lt;7&gt;中抜け

図15（a）に示した「窓」文字パターンを厚紙（128g/m<sup>2</sup>）にプリントした際の文字の中抜け（図15（b）の状態）を目視で評価した。

## 【0422】◎：非常に良好（ほとんど発生せず）

○：良好（軽微）

△：実用可

×：実用不可（顕著）

## 【0423】&lt;8&gt;定着性

定着性は、50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率

## 82

（%）で評価した。

## 【0424】◎：非常に良好（5%未満）

○：良好（5%以上、10%未満）

△：実用可（10%以上、20%未満）

×：実用不可（20%以上）

## 【0425】&lt;9&gt;耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。

10 【0426】◎：非常に良好（未発生）， ○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可， ×：実用不可

## 【0427】〔画像形成装置マッチング評価〕

## &lt;1&gt;現像スリーブとのマッチング

（1）現像スリーブ上のトナー層の様子（ブロッチ現象の発生の有無）

プリントアウト1000枚目時に現像スリーブ上のトナー層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

20 【0428】◎：非常に良好（現像スリーブ上にトナーの塗布ムラがない）

○：良好（軽微な塗布ムラが見られるが、画像への影響はない）

△：実用可（塗布ムラが発生しているが、画像への影響は軽微であった）

×：実用不可（著しい塗布ムラが発生し、画像に悪影響を与えている）

## 【0429】（2）現像スリーブ表面の残留トナーの固着

30 プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

## 【0430】◎：非常に良好（未発生）

○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可（固着があるが、画像への影響が少ない）

×：実用不可（固着が多く、画像ムラを生じる）

## 【0431】&lt;2&gt;感光ドラムとのマッチング

40 感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

## 【0432】◎：非常に良好（未発生）

○：良好（わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない）

△：実用可（固着や傷があるが、画像への影響が少ない）

×：実用不可（固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる）

## 【0433】&lt;3&gt;定着装置とのマッチング

定着フィルム表面の様子を観察し、その耐久性を評価した。

## 【0434】(1) 表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で評価した。

【0435】◎：非常に良好（未発生）， ○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可， ×：実用不可

## 【0436】(2) 残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で評価した。

【0437】◎：非常に良好（未発生）， ○：良好 10（ほとんど発生せず）

△：実用可， ×：実用不可

## 【0438】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、上記構成の画像形成方法を用いることで、高画像濃度、静電潜像の忠実再現を保持しつつ、環境安定性に優れ、画像カブリや中抜け、更にはブロッチ現象やスリーブゴースト現象の発生を未然に防ぎ、高品位な画像を長期にわたり形成することが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用される画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】図1の要部拡大図である。

【図3】未転写のトナーをリユースする画像形成装置の概略的説明図である。

【図4】本発明に使用されるトナー担持体の構成を示す概略的説明図である。

【図5】図4のトナー担持体の表面の概略的拡大図であ

る。

【図6】スリーブ周方向(a)と長手方向(b)の表面粗さ形状の概略的説明図である。

【図7】絞り加工工程の説明図である。

【図8】しごき加工工程の説明図である。

【図9】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図10】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図11】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【図12】トナーの現像特性のチェックする為の小径孤立ドットパターンの説明図である。

【図13】トナーの現像特性をチェックする為のチェッカー模様説明図である。

【図14】スリーブゴーストの説明図である。

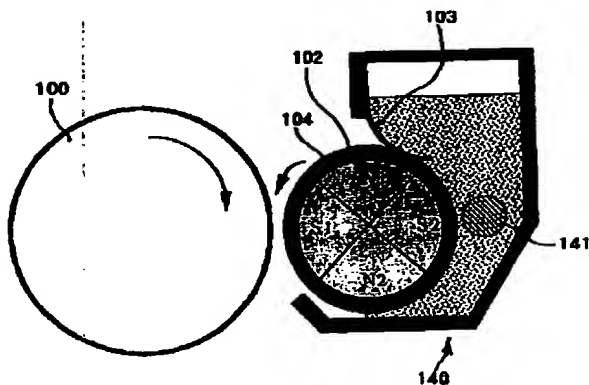
【図15】文字画像の中抜けの状態を示す模式図である。

## 【符号の説明】

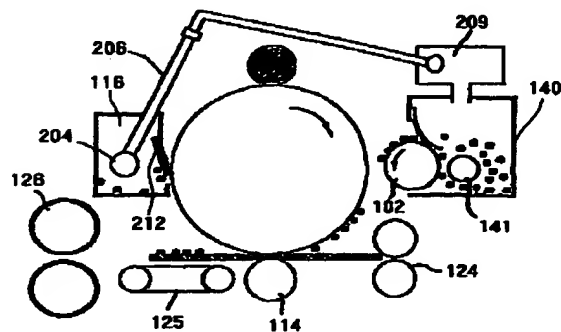
20

- 100 感光ドラム
- 102 現像スリーブ（トナー担持体）
- 103 当接ブレード
- 104 マグネットローラー
- 114 転写ローラー
- 116 クリーナー
- 117 一次帯電ローラー
- 140 現像器
- 141 攪拌棒

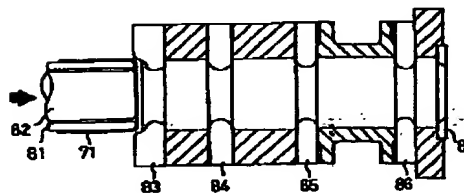
【図2】



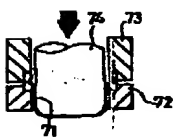
【図3】



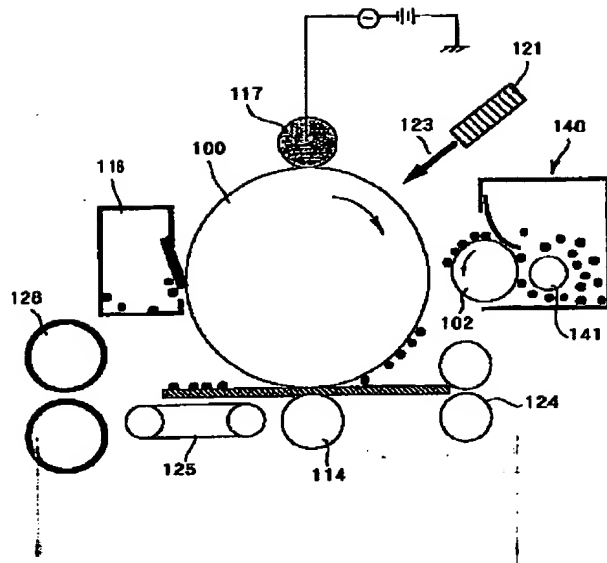
【図8】



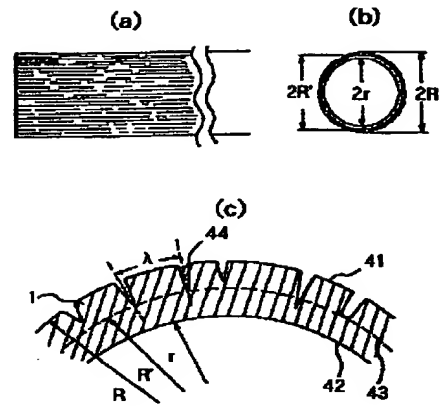
【図7】



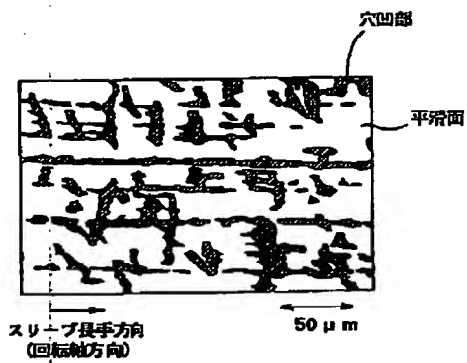
【図1】



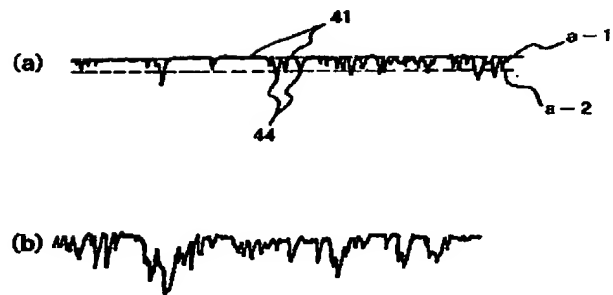
【図4】



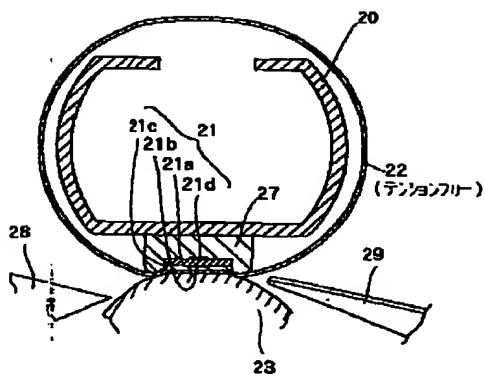
【図5】



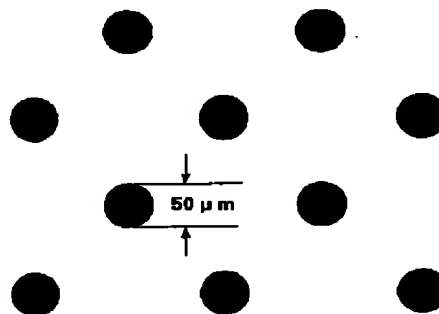
【図6】



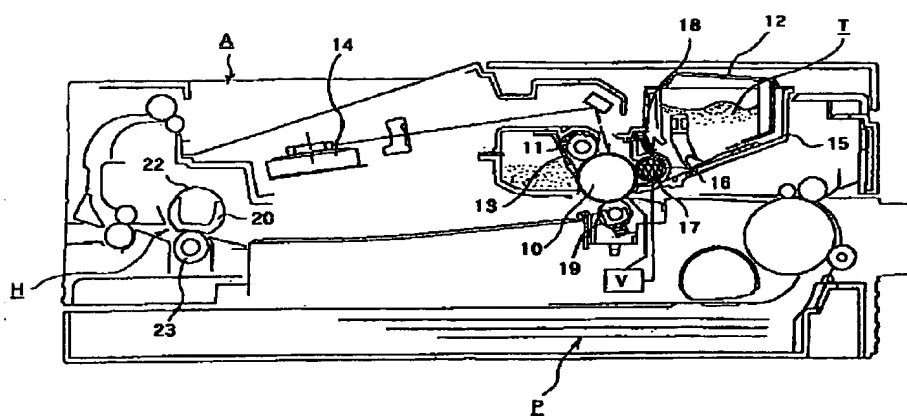
【図11】



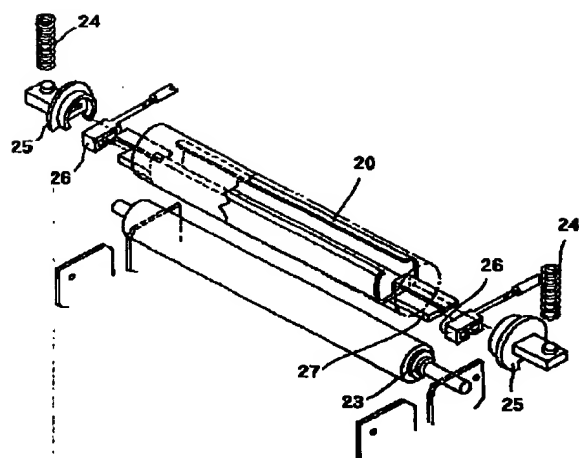
【図12】



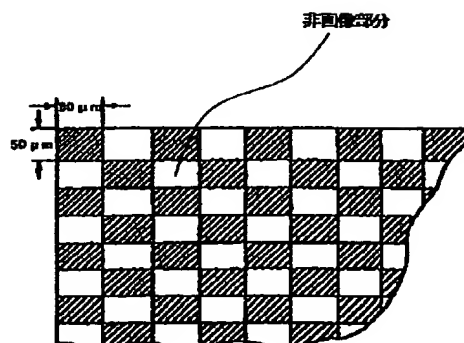
【図9】



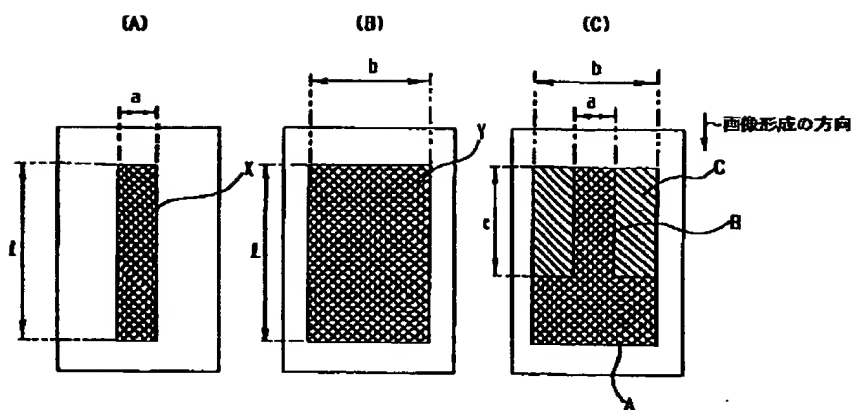
【図 10】



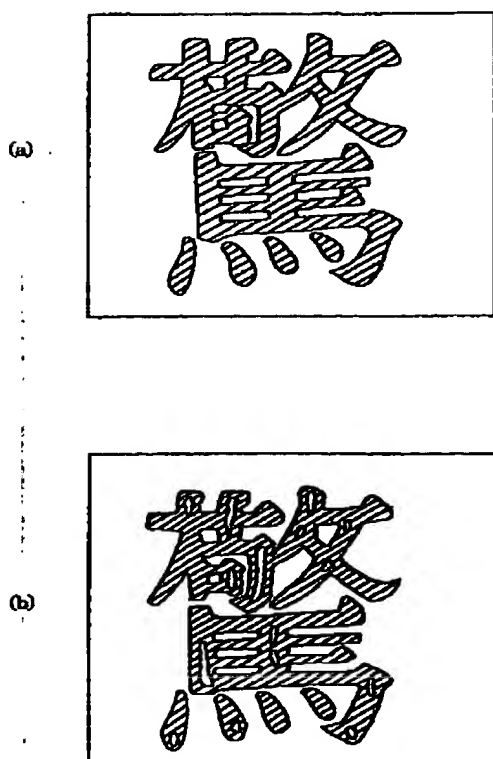
【图13】



【図14】



【図15】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年8月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法の如き画像形成方法に関するものであ

る。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報(米国特許第3,666,363号明細書)及び特公昭43-24748号公報(米国特許第4,071,361号明細書)等に記載されているごとく、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて、紙のごとき転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧などにより定着し、複写物またはプリントを得るものであり、更に感光体に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、ファークラシ現像法、液体現像法等、多数の現像法が知られている。これらの現像法において、特にトナー及びキャリアを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という二成分現像剤にまつわる問題点を有する。

【0004】かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】米国特許第3,909,258号明細書には電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性トナー担持体(例えば現像スリーブ)上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電像を有する静電像担持体に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、記録体表面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブより磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部と磁性トナー粒子との間のクローン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電像担持体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【0006】静電的に転写することが可能な高抵抗の磁

性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度がおそい、現像画像の濃度が十分に得られていない等の問題点を有している。

【0007】高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリーブ等との摩擦等により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦電荷を有する磁性トナーで静電像を現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易い、帯電した磁性トナー粒子はスリーブとの間のクローン力が強まりスリーブ上で凝集し易い等の問題点を有している。

【0008】特開昭55-18656号公報(対応米国特許Nos. 4395476及び4473627)において、上述の問題点を除去した新規なジャンピング現像方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでスリーブ上の磁性トナー層を静電像に近接させて現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の凝集をとくとともにスリーブと十分に摩擦せしめていること、等によって優れた画像が得られるものである。

【0009】また、スリーブ上のトナー薄層は静電像担持体と接触していないため、該静電像担持体に安価で大量生産が容易であるものの表面強度に劣る有機感光体を用いた場合でも寿命が長く、高速化にも適応可能となる。このため、昨今では、上記の如き電子写真法を用いた機器として従来からの複写機以外にレーザービームプリンター(LBP)やレーザーファクシミリ等で広く用いられている。

【0010】特にプリンターやファクシミリでは画像形成装置部分を小さくすることが望まれるため、一成分磁性トナーを用いた現像装置が使用されることが多い。

【0011】こうした中、上記の如きプリンターやファクシミリでは高解度への要求も高まっている。例えば、当初200~300dpi(dot per inch)であった解像度が400~800dpi、更には1200dpiとなりつつある。また、複写機についても同様に、デジタル化による高機能化が進み、やはり高解像・高精細の現像方法が強く要求されつつある。

【0012】ところで、一成分現像方式は、現像時にトナーが鎖状(一般には「穂立ち」と呼ばれている)となって現像される為、画像横方向の解像度が縦方向に比べて悪くなり易く、また、ベタ黒画像に比べライン画像上へはトナーの飛翔量が過多となり、トナー消費量が増大



し画像の忠実再現性や経済性に劣る傾向にある。一方、トナーによる顕画像化に際し、トナーが画像部から穂の状態のままはみ出す尾引き現象や画像周辺部へのトナーの飛び散り現象を生じ、解像度低下の一因となっている。

【0013】そこで、画像再現性をより向上させる方法として、スリーブ上へのトナー塗布をきわめて薄くし、磁性トナーの穂立ちをより短くすることが必要となる。しかしながら、従来のトナーにおいては、この方法はトナーとスリーブとの摩擦帯電が過剰となり、必要以上に帯電したトナーはスリーブとのクーロン力が上がり、現像が困難となるばかりか、過剰に帯電したトナー同士の凝集によりスリーブ上にトナーの塗布ムラを生じるブロッच現象や、他のトナーの帯電を阻害することに起因するスリーブゴースト現象等が発生し易くなる。

【0014】更に、上記の現像方法に用いる絶縁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電に影響する。結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

【0015】より詳細に言えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジャンピング現像方法においては、長期間の繰り返しの現像工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含有する現像剤の流動性が低下し、充分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となり画像濃度低下やブロッच現象を生じやすく、また、低温低湿環境において、カブリ現象やスリーブゴースト現象が発生しやすく、画質上の問題点となりやすい。磁性トナー粒子を構成している結着樹脂と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現像工程により、磁性トナー粒子表面から磁性体が取れて、トナー画像の濃度低下等の悪影響を与える傾向がある。

【0016】磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く含有する粒径の小さな磁性トナー粒子がスリーブ上に蓄積し、上述の如き問題点が顕著となる。

【0017】これに対し、磁性体の改良が種々提案されている。

【0018】従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関し、特開昭62-279352号公報（対応米国特許No. 4, 820, 603）、特開昭62-278131号公報（対応米国特許No. 4, 975, 214）においては、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄粒子は、意識的にケイ素元素を磁性酸化鉄粒子の内部に存在させているが、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの流動性に、いまだ改良すべき点を有している。

【0019】特公平3-9045号公報（対応欧州特許

出願公開EP-A187434）においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がされている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄粒子内部にケイ素元素が多く分布し、磁性酸化鉄粒子表面におけるケイ素元素の存在量が少なく、磁性トナーの流動性改良が不十分となりやすい。

【0020】特開昭61-34070号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄粒子は、表面近傍にSi元素を有するものの、Si元素が四三酸化鉄粒子表面近傍に層を成して存在し、表面が摩擦のごとき機械的衝撃に対し弱いという問題点を有している。

【0021】本発明者らは、以上の問題点を解決すべく、特開平5-72801号公報（対応欧州特許出願公開EP-A533069）において、磁性酸化鉄粒子中にケイ素元素を含有し、かつ、磁性体粒子表面近傍に、全ケイ素元素含有率の44～84%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーを提案した。

【0022】しかしながら、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性や結着樹脂と該磁性酸化鉄粒子との密着性は、改良されたものの、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子においては最表面にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が増加するために、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高温環境下に長期に放置した後では、摩擦帯電特性がかなり低下する傾向にあった。

【0023】さらに、特開平4-362954号公報（対応欧州特許出願公開EP-A468525）では、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0024】さらに、特開平5-213620号公報では、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化鉄粒子、また、特開平6-130718号公報では、シリカ微粒子を磁性酸化鉄粒子に添加混合し、該磁性酸化鉄粒子表面に固着させる製造方法が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が望まれている。

【0025】他方、磁性粒子粉末の表面を有機化合物等により被覆処理することも種々知られている。例えば、特開昭54-122129号公報ではシラン化合物、また、特開昭55-28019号公報ではチタンカップリング剤を用い、各々有機溶剤中で表面被覆処理を行う方法が開示されている。しかし、これらの方法では、有機溶剤を除去する際、得られる磁性粒子粉体は強固な凝集体を生じる。この為、トナー組成物中への均一分散が困難となり、トナーの帯電不良や磁性粒子粉体のトナーか

らの脱離現象の原因となる。また、上記の如き製造方法では反応溶液中の処理剤の反応効率は低い為、経済性に劣ると共に磁性粒子粉体表面を被覆していない未反応の処理剤が偏在し、画像形成方法とのマッチングに支障を来す。

【0026】また、特開平3-221965号公報では、ホイール型混練機、又は、かいらい機を用いて磁性粒子粉体の表面をカップリング剤の如き処理剤で処理する方法が開示されている。この方法だと磁性粒子粉体の凝集体を生じることなく均一に被覆することが可能であるが固定化率が低くなる。固定化率を高める為に磁性粒子粉末表面のOH基を増やしたり、処理強度を強めると磁性粒子粉末中のFeO量が減少し、黒色度が十分とならない。

【0027】これに対し、特開平6-230604号公報等では、予め疎水化処理された酸化物微粒子を同様の方法で固定化する方法が提案されているが、該酸化微粒子の固着力が弱い為、トナー製造時に混練強度に制約を受けたり、トナーの耐久性に問題を有していた。

【0028】ところで、これまで、転写されずに感光体上に残った未転写トナーは、種々の方法でクリーニング除去された後、いわゆる「廃トナー」として回収、排出され、再度使用されることはなかった。該廃トナーは廃棄物（廃プラスチック）として処理される為、資源の有効利用や該廃棄物の低減、更には生活環境への配慮等の観点より、該廃トナーを再使用する、いわゆるトナーリユースに対する検討が広く行われている。該廃トナーの再利用が可能となれば、上記の如きトナーの有効利用のみならず画像形成装置のコンパクト化等、その他のメリットも考えられる。

【0029】しかし、実際には、該廃トナーの再利用を行うと、画像濃度の低下やカブリ現象等の発生により画像品質に悪影響を及ぼしたり、画像形成装置とのマッチングに不具合を生じた。

【0030】したがって、上記の如きトナーリユースに適用されるトナーには、従来よりトナーに望まれた現像性、環境安定性、低温定着性、耐オフセット性、及び、保存性等の各特性の他に、外力に対する機械的強度や耐久性、更には、廃トナーの現像部分への搬送性に優れることも要求されてくる。

【0031】上記に挙げた様なトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれている。この様な状況下、各トナー構成材料の果たす役割は大きく、高機能化が求められると共に、トナーの優れた特性を引き出す画像形成システムの設計が重要となっている。しかし、上記問題点について包括した統括的対応について未だ十分なものはない。

【0032】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かか

る従来技術の欠点を大幅に改良し、高品位な画像を長期にわたって安定して実現し、感光体や現像剤担持体に悪影響を及ぼさない、電子写真プロセスに高度に適用を可能とし、トナーの優れた特性を引き出す画像形成方法を提供するものである。

【0033】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者等は、鋭意検討の結果、スリーブ上のトナー層の形成状態と該トナーの呈する粒度分布を精密に制御することにより、微小ドットの再現性に優れた高品位な画像を、長期にわたって形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0034】すなわち、本発明は、静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$$w/\rho = 0.2 \sim 0.8$$

〔w；トナー担持体表面1cm<sup>2</sup>あたりのトナーコート重量（mg）

ρ；トナー真密度（g/cm<sup>3</sup>）〕を満たすように設定され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05～3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度Ra（μm）が1.5以下であり、該トナーの重量平均径D<sub>4</sub>（μm）が、3.5≤D<sub>4</sub>≤6.5であり、且つ、個数粒度分布における3.17μm以下の粒子の存在割合N（個数%）との関係が、

$$35 - D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 25$$

を満足する粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0035】本発明の画像形成方法の一例を図に沿って具体的に説明する。

【0036】図1において、100は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写ローラー114、クリーナ116、レジスタローラー124等が設けられている。そして感光ドラム100は一次帯電ローラー117によって-800Vに帯電される。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光ドラム100に照射することによって露光される。感光ドラム100上の静電潜像は現像器140によって一成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光ドラムに当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される（印加直流電圧2kV）。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、静電潜像担持体上に一部残されたトナーはクリーニング手段116によりクリーニングされる。

【0037】現像器140は図2に示すように感光ドラム100に近接してアルミニウム、ステンレス等非磁性

金属で作られた円筒状のトナー担持体102（以下現像スリーブと称す）が配設され、感光ドラム100と現像スリーブ102との間隙は図示されないスリーブ/ドラム間隙保持部材等により約 $300\mu\text{m}$ に維持されている。また、現像器内には攪拌棒141が配設されている。現像スリーブ内にはマグネットローラー104が現像スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但し、現像スリーブ102は回転可能である。マグネットローラー104には図示の如く複数の磁極が具備されており、 $S_1$ は現像、 $N_1$ はトナーコート量規制、 $S_2$ はトナーの取り込み/搬送、 $N_2$ はトナーの吹き出し防止に影響している。現像スリーブ102に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現像スリーブ102に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光ドラム100と現像スリーブ102との間に現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナーは静電潜像に応じて感光ドラム100上に飛翔し可視像となる。

【0038】図3はトナリユース機構を有するものである。すなわち、感光ドラム上の未転写トナーを感光ドラムに当接しているクリーナー116の弾性ブレード212によりかき落としたあと、クリーナーローラーによってクリーナー内部へ送り、さらにクリーナースクリュー204を経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ206によってホッパー209を介して現像器140に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムである。

【0039】以下、本発明の詳細を説明する。

【0040】本発明の画像形成方法では、静電潜像担持体と対向したトナー担持体の表面粗度 $R_a(\mu\text{m})$ を1.5以下とし、該トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりの量を $w/\rho=0.2\sim0.8$ と極めて少量となるように設定すると共に、該トナーの重量平均径 $D_4(\mu\text{m})$ が $3.5\leq D_4\leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における $3.17\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合 $N$ （個数%）との関係が、 $35-D_4\times 5\leq N\leq 180-D_4\times 25$ となるように調整した上で、現像領域におけるトナー担持体の表面移動速度を、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05～3.0倍と高く設定することにより、温度、湿度の環境による影響が少なく、常に安定した均一な帯電量のトナーコート層が得られ、ブロッカが発生せず、カブリが少なく、細線の再現性に優れ、飛び散り、尾引きのない高品位な画像が長期の耐久においても安定に得ることができる。

【0041】また、高速のプロセススピードで本発明の構成を適用しても、トナー担持体、静電潜像担持体へのトナー融着等による劣化やトナー自体の劣化が少なく、非常に安定した耐久性を示す。

【0042】以上のような効果が得られる理由は、必ずしも明確ではないが以下のように推定される。

【0043】すなわち、本発明に係るトナー担持体の表面粗度 $R_a(\mu\text{m})$ を1.5以下にすることで該トナー担持体上のトナー層が薄層化される。この時、該トナーの粒度分布を上記範囲に調整することで該トナー担持体上のトナー層中のトナーの総表面積が最適化するので、過剰に帯電することなくシャープなトリボ分布を呈する良好な状態となり得る。また、該トナー担持体上のトナー層は薄層化されている為、該トナー担持体表面の移動に伴い、相乗的に攪拌効果を享受することが可能となり、該トナーは凝集体を生じることなく、該トナー担持体上で非常に短い穂立ちを形成する。これにより、上記の如き種々の問題は未然に防止・抑制され、忠実な画像形成が達成された。

【0044】本発明では、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量を該トナー担持体の表面粗度 $R_a(\mu\text{m})$ と後述するトナー層規制手段とにより、

$$w/\rho=0.2\sim0.8$$

〔 $w$ ；トナー担持体表面 $1\text{cm}^2$ あたりのトナーコート重量（ $\text{mg}$ ）

$\rho$ ；トナー真密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）〕と極めて少量となるように設定する。

【0045】トナー担持体上に形成されるトナー薄層の単位面積当たりのコート量と、トナー真密度の関係 $w/\rho$ が0.2未満の場合は、トナー担持体上のトナーの帯電が過剰となるため、スリーブとのクーロン力が高まり、現像が困難となり画像濃度低下を生じる。また、ブロッカ現象やスリーブゴースト現象を引き起こし易くなる。逆に $w/\rho$ が0.8を超える場合は、穂が長くなり、画像上でのトナーの尾引きや飛び散りが改善されず好ましくない。

【0046】なお、トナー真密度は乾式自動密度計（アキュピック1330、島津製作所（株）社製）により測定した。

【0047】本発明では、トナー担持体の表面移動速度を静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05～3.0倍となるように設定することで、該トナー担持体上のトナー層は適度な攪拌効果を受ける為、静電潜像の忠実再現が良好なものとなる。

【0048】該トナー担持体の表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満であると、該トナー層の受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生、促進され、好ましくない。

【0049】本発明では、トナー担持体の表面粗度 $R_a$

( $\mu\text{m}$ )を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0050】該表面粗度Raを1.5以下とすることでトナー担持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなる為、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。

【0051】該トナー担持体の表面粗度Raが1.5を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないで画質の向上は望めない。

【0052】本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JISB 0601」に基づき、表面粗さ測定器(サーフコーダSE-30H、株式会社小坂研究所社製)を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さaとして2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表わした時、次式によって求められる値をマイクロメートル( $\mu\text{m}$ )で表わしたものをいう。

【0053】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0054】本発明に用いられるトナー担持体としては、たとえばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属、樹脂等のコートをして良く、樹脂や金属類、カーボンブラック、帯電制御剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0055】更に、本発明に用いられるトナー担持体の表面粗さ形状を以下の如く制御することで本発明の画像形成方法に好ましく用いられる。すなわち、該表面粗さ形状がその外周径を決定する面に対して、凹部を持った粗面からなり、該粗面が少なくとも不均一に分散した平面を有し、現像スリーブ外周表面積 $S$ =スリーブ直径( $2R$ ) $\times\pi\times$ 現像剤塗布部長さ( $l$ )に対して、該平面の面積占有率が5~80%、より好ましくは10~60%となるように制御される。該占有率を上記範囲とすることでトナー担持体上のトナーとの接触帯電と搬送能力のバランスが良好なものとなる。また、適度に平面を有しているのでトナー層を薄層化した場合、トナー担持体表面の自己クリーニング性も向上し、トナーの固着等の汚染が防止される。上記の如き効果は、トナーの粒径が小径化する程有効なものとなる。

【0056】図4に本発明に好適なトナー担持体(現像スリーブ)の構成の一例を示す。図4(a)に示すよう

に、現像スリーブの長手方向(回転軸方向)に対して平行にすじ状に粗れた面が目視によって観察される。図4(b)において、 $2R$ は現像スリーブの外径、 $2r$ は内径で、 $2R'$ は現像スリーブ外径表面に形成された凹部先端部を網絡した平均径を意味する。図4(c)は、図4(b)の詳細な説明をする為の拡大図で、曲線41は、スリーブ外径を表すその表面を示しており、ほぼなめらかな曲線からなる平面を意味している。また、44はスリーブ外径表面に形成された凹部を表しており、図に示されているように先端部が細くなった形状を呈しているが、これにかえて先端部が平坦であるような構造部全体が井戸形状であってもかまわない。

【0057】この凹部による表面粗度 $Rz$ ( $\mu\text{m}$ )は0.1~10、好ましくは0.2~8.0であることが望ましい。ここで言う表面粗度 $Rz$ は、前出の「JIS B0601」による十点平均粗さ( $\mu\text{m}$ )に相当する。

【0058】また、図4(c)における $\lambda$ は、上記凹部間の平均ピッチであり、 $\lambda=1\sim200\mu\text{m}$ であることが好ましく、前出の表面粗さ測定器等で測定される。

【0059】上記構成の現像スリーブは、絞りしごき法(Drawing & Ironing法)等により好適に製造することが出来る。一例として図5の概略的拡大図に見られる様に微視的な平面形状と凹部が配列されており、現像スリーブ長手方向に対して溝状の凹部が全域にわたって存在し、平面状態を形成した表面に凹部のみが不規則に散在する。これによりトナーの帯電性と搬送性が向上する。

【0060】本発明における現像スリーブの表面粗さ形状は、前記D-I法による加工工程でのダイスの硬度、表面粗さ、形状や潤滑油のグレードなどによって凹凸の状態を制御出来、所望のものが得られる。

【0061】D-I法による絞り加工工程では、図7で示されるようにケイ素、鉄、マンガン等が微量含有されたアルミニウム合金の板体を押入73によって円開口を有するダイス72に対して固定し、この板体をボンチ74によって押してダイス72の開口を通して絞り、カップ状の第1素材円筒71を形成する。

【0062】図8で示されるしごき加工工程で、第1素材円筒71は支持部材81に支持され、ボンチ82で矢印方向に押される。再絞り用ダイス83、しごき用第1ダイス84、しごき用第2ダイス85、しごき用第3ダイス86が配置され、ダイス83、84、85、86はこの順に径が小さくなっている円形開口を夫々有している。第1素材円筒71はボンチ82によって押されて各ダイスを通して、各ダイスにおいて外周がしごかれ、径が順次小さくなって行き、所望の現像スリーブが得られる。尚、87はストッパーである。

【0063】図6(a)に上記D-I法で得られた現像スリーブの表面粗さ形状の一例を示す。破線a-1は、

スリーブ外周表面を示す測定値の山側の先端部分を網絡したものである。また、破線a-2は、スリーブ外周表面凹部の先端部を示す測定値の谷側の先端部分を平均して網絡したものである。

【0064】この図から明らかなように、スリーブ外周表面を形成する破線a-1では、部分的に不連続となっており、その不連続部分に凹部を生じることによって、粗れた面を形成している。

【0065】このとき、図中の41は微小な平面を表わしており、本発明でいうところの平面を意味している。すなわち、該平面とはパルス状の波形44に対して比較的滑らかな面41のことをいい、従来の現像スリーブの表面粗さ形状を示す図(b)と区別される。

【0066】本発明に係るトナー担持体は、上記の如き表面粗さ形状を呈する範囲でサンドブラスト法、ビーズブラスト法、エッチング法、アルマイト法等の周知の表面処理方法との組み合わせにより製造することが可能である。

【0067】上記トナー担持体表面に形成されるトナー層の薄層化を容易にする為のトナー層規制手段として、該トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配するか、弾性体からなるブレードを当接することが好ましい。該トナー担持体と強磁性金属ブレードが形成する微小間隔、あるいは、弾性体ブレードとの当接により形成される楔状空間を調整することによりトナー層の薄層化が成されると共に、トナーの効果的な解きほぐしと攪拌が行われるので、良好な帯電付与が達成される。

【0068】本発明の画像形成方法に用いられるトナーは、該トナーの重量平均径 $D_4$  ( $\mu\text{m}$ ) が  $3.5 \leq D_4 \leq 6.5$  であり、且つ、個数粒度分布における  $3.17 \mu\text{m}$  以下の粒子の存在割合  $N$  (個数%) との関係が、 $35 - D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 25$  を満足する粒度分布を有するものである。

【0069】本発明において、トナーの呈する粒度分布を上記の如き範囲に調整することにより、前記のトナー担持体、並びに、該トナー担持体の設定条件とのマッチングが非常に良好なものとなる。

【0070】トナーの平均粒径及び粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターマルチサイザー II 型 (コールター社製) を用いて行った。

【0071】電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1% NaCl 水溶液を調製する。例えば、ISOTON (R) - II (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液 100~150 ml 中に分散剤として、界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を、0.1~5 ml 加え、さらに測定試料を 2~20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3

分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして  $100 \mu\text{m}$  アパーチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径  $D_4$  ( $\mu\text{m}$ ; 各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)、並びに、個数分布から求めた個数基準による  $3.17 \mu\text{m}$  以下の粒子の存在割合  $N$  (個数%) を求めた。

【0072】本発明の画像形成方法では、トナー組成物中の揮発成分含有量を調整し、後述する特定のワックスを添加することにより、微小ドット画像再現性に優れ、カブリのない安定した良好な画像を長期にわたって形成し得ることが可能となる。また、同時に、低温定着化を達成すると共に、広い定着領域を得ることが出来る。すなわち、トナーに望まれる諸特性が好ましく引き出されると共に、画像形成装置とのマッチングに非常に優れるのである。

【0073】この場合、トナー中の揮発成分は、0.1重量%未満となるように制御される。好ましくは、0.05重量%未満である。更に好ましくは、0.02重量%未満である。

【0074】本発明において、揮発成分とは、後述するバインダー樹脂組成物の製造時に用いる溶剤や未反応モノマーはもちろん、未反応モノマーから派生する低分子量の副反応物、例えばスチレンの酸化分解から生じるベンズアルデヒドや安息香酸、更には他のトナー構成材料中に残留する低分子量成分やトナー製造時に発生する低分子量成分等が含まれる。この中でも特に樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分は、トナー組成物を部分的に可塑化することが多い。本発明の如くトナー担持体上のトナー層を極めて薄層化する際には画像形成装置から受ける外力に対し、トナーの機械的強度を高めておくことが望まれるが、トナーの低温定着性や現像特性等にも配慮を要する。トナー中の揮発成分含有量が0.1重量%を超えた状態で後述するワックス成分と共存すると可塑効果を増大させる為、該ワックス成分のみならず、他のトナー構成材料の分散速度が速くなる反面、該ワックス成分の再結晶の成長や相分離も容易となる。そこで、トナー製造に際し、該ワックス成分の分散前後の残存溶剤や未反応モノマーの存在量を制御することにより、磁性粒子粉末の良好な分散状態とその状態での長期安定化を達成することが可能となり、トナーの諸特性が格段に向上する。また、画像形成装置とのマッチングも優れたものとなる。

【0075】すなわち、該ワックス成分分散前のバインダー樹脂組成物中の揮発成分の残存溶剤量は  $300 \sim 3,000 \text{ ppm}$ 、且つ、未反応モノマー量は  $50 \sim 3,000 \text{ ppm}$ 、該ワックス成分を熱溶融混練等により分散した後の該残存溶剤量は  $1,000 \text{ ppm}$  以下、且つ、該未反応モノマー量は  $150 \text{ ppm}$  以下の範囲内に制御

される。

【0076】本発明において、トナー中の揮発成分の定量方法については、①熱天秤等により、加熱時の重量減少量として測定する熱重量測定(TG)を用いる方法、②ガスクロマトグラフィー(GC)を用いる方法等の公知の方法を適用することが出来る。これらの中でもGCを用いる方法は、トナー用バインダー樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分を定着する場合に、特に有効な方法である。

【0077】本発明において、トナー中の揮発成分をTGにより定量する場合、サンプルを200℃まで加熱した際に観測される加熱減量分より求められる。具体例を以下に記す。

【0078】〈TGの測定条件〉

装置 : TGA-7、PE7700 (パーキンエルマー社製)

昇温速度 : 10℃/min

測定環境 : N<sub>2</sub>雰囲気下

【0079】また、トナー組成物やバインダー樹脂中の樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分等をGCを用いて定量する場合の具体例を以下に記す。

【0080】〈GCの測定条件〉

装置 : GC-14A (島津製作所社製)

カラム : 溶融シリカキャピラリカラム (J&W SCIENTIFIC社製)

(サイズ…30m×0.249mm、液相…DBWAX、膜厚…0.25μm)

試料 : 2.55mgのDMFを内部標準とし、100mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつくる。次に現像剤400mgを上記溶媒で10mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5μmのフィルターで濾過をする。打ち込み試料量は4μlとする。

【0081】

検出器 : FID (スプリット比…1:20)

キャリアガス : N<sub>2</sub>ガス

オープン温度 : 70℃→220℃ (70℃で2分待機後、5℃/分の割合で昇温)

注入口温度 : 200℃

検出器温度 : 200℃

検量線の作成 : サンプル溶液と同様のDMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマーと内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0082】本発明に好適なワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70~130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする。

【0083】昇温時のDSC曲線において、上記温度領

域で該ワックス成分が融解することによりトナー製造時には、前記揮発成分と共存することにより、バインダー樹脂に適度な可塑効果を及ぼし、均一なトナー組成物を与える。また、トナー製造後には良好な定着性はもとより、均一に分散した該ワックス成分による離型効果が効果的に発現され、定着領域の確保、更にはトナーの現像特性が向上する。

【0084】一方、降温時のDSC曲線では、該ワックス成分の凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。この発熱ピークが昇温時の該吸熱ピークに近い温度領域に存在することは該ワックス成分がより均質であることを示しており、この差を小さくすることにより、該ワックス成分の熱応答性が迅速なものとなると同時に、過度の可塑効果を抑制することが出来る。したがって、本発明に係るワックス成分は、該ワックス成分を含有するトナー組成物が定着装置で加熱された際、後述するバインダー樹脂を瞬時に可塑化するため、低温定着に大きく貢献しつつ、該バインダー樹脂との相乗効果により離型性をも効果的に発揮することができ、低温定着性と耐高温オフセット性の両立を高度に達成することが可能となる。また、均質な状態のワックスが分散することで摩擦帯電に悪影響を与えず、トナーの現像特性が更に優れたものとなる。しかし、このようなワックス成分は、再結晶速度が速く、相分離を起こし易いので、トナー中での分散不良、画像形成装置から受ける外力によるトナー劣化、更には長期保存によるワックス成分のブルーミング等の問題を招いていたが、前述した様にトナー組成物中の揮発成分の残存量を精密に制御することで解決されるばかりか、該ワックス成分の分散前のトナー構成成分に含まれる揮発成分量を制御することにより、各トナー構成成分の分散状態が飛躍的に改善し、トナーの諸特性が格段に向上した。

【0085】本発明に好ましく用いられるワックスは、次のようなワックスから得られるものである。パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその誘導体、フィッシュアトロアシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体が挙げられ、誘導体に酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0086】その他のワックスとしては、アルコール及びその誘導体、脂肪酸及びその誘導体、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタムも利用できる。前記誘導体には、ケン化物、塩、アルキレンオキシサイド付加物、エステルが含まれる。

【0087】中でも好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のポリアルキレン及びこの時の副生成物；高分子量のポリアルキレンを熱分解して得



られる低分子量のポリアルキレン；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、或いはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素；から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。或いは、直鎖状のアルコール、アルコール誘導体、脂肪酸、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。更に、脂肪酸の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0088】特に好ましいものは、チーグラ触媒でエチレンの如きアルキレンを重合したものと及びこの時の副生成物、フィッシュアトプロシュワックスの如き炭素数が数千、特に千ぐらいまでの炭化水素を母体とするものが良い。

【0089】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化（例えば、融液結晶析及び結晶ろ別）等を利用して、ワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また分別後に、酸化やブロック共重合、グラフト変性を行なってもよい。例えば、これらの方法で、低分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したもの、更にこれらから低分子量分を除去したものなどの任意の分子量分布を持つものである。

【0090】特に本発明に係るトナーに低分子量のワックス成分を添加することは、本発明の好ましい形態の一つである。これらの低分子量ワックス成分は、重量平均分子量（Mw）は3万以下、好ましくは1万以下のものが望ましい。更に好ましくは、Mwが400～3,000、数平均分子量（Mn）が200～2,000、更にMw/Mnが3.0以下であることが望ましい。

【0091】このような分子量分布を持たせることにより、トナーに好ましい物理的特性を持たせることが出来る。すなわち、上記範囲より分子量が小さくなると熱的影響や機械的影響を過度に受け易く、耐オフセット性や保存性に問題が生じる。また、上記範囲より分子量が大きくなると、該化合物の添加効果が消失するだけでなく、画像形成装置とのマッチングに問題を生じる。

【0092】更に本発明に好ましく用いられる低分子量ワックス成分は、下記一般式

R-Y

【0093】[R：炭化水素基を示す。

Y：水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。]を有するゲルパーミエーションクロマトグラフによる重量平均分子量が3000以下の化合物を60重量%以上、好ましくは70重量%以上含有させることにより本発明の目的を高度に達成することが出来る。すなわち、後述する結着樹脂とのマッチングが非常に良好である。

【0094】具体的な化合物例としては、

(A)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

(B)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$

(C)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$

(D)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$

(E)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$

( $n \approx 20 \sim 200$ ,  $m = 0 \sim 100$ )

等を挙げる事ができる。これらの化合物は、(A)化合物の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。化合物(A)から誘導される化合物であれば上記の例に示した以外のものでも使用出来る。

【0095】上記低分子量ワックス成分で特に好ましいものとしては、ガスクロマトグラフィー(GC)により測定される炭素数分布において炭素数が25以上、更には35以上、特に45以上を主成分とするものが好ましい。そして炭素数(メチレン鎖1個)に応じて現われるピークが炭素数で1つ毎に規則的な強弱が現われる低分子量合成ワックス成分が、可塑効果の制御が容易で、本発明に好ましく用いられる。

【0096】現像特性、定着性、耐高温オフセット性等のトナーの諸特性をバランス良く、高度に達成する為には、最大のピークが炭素数25以上、特に30以上、さらには35～150にあるものが好ましく用いられる。

【0097】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0098】測定方法は、ASTMD3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0099】本発明においてワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0100】〈ワックスのGPC測定条件〉

装置：GPC-150C(ウォーターズ社製)

カラム：GMH-HT(東ソー社製)の2連

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速：1.0ml/min.

試料：濃度0.15重量%の試料を0.4ml注入

【0101】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0102】本発明においてワックスの炭素数分布はガスクロマトグラフィー(GC)により次の条件で測定される。

【0103】〈GCの測定条件〉

装置：HP 5890 シリーズII(横河電気社製)

カラム : SGE HT-5 6m×0.53mm  
ID×0.15μm  
キャリアガス: He 20ml/min Constant Flow Mode  
オープン温度: 40℃→450℃  
注入口温度: 40℃→450℃  
検出器温度: 450℃  
検出器: FID  
注入口: プレッシャーコントロール付

【0104】以上の条件で注入口を圧力コントロールし、最適流量を一定に保ちつつ測定し、n-パラフィン標準サンプルとして用いた。

【0105】トナー組成物中に磁性粒子粉末を分散させた磁性トナーを用いることは、本発明の画像形成方法の好ましい形態である。

【0106】本発明に係るトナーを磁性トナーとする場合、該磁性トナーは下記の式で定義されるトナーのバックリング時の空隙率を0.50～0.70とすることでトナーの帯電特性が向上し、良好な画像を形成する。

【0107】空隙率=(真密度-タップ密度)/真密度

【0108】一般にトナーは、主に現像剤担持体とトナー規制ブレード間で摩擦帯電が行われる。該磁性トナーのバックリング時の空隙率が0.50未満の状態では摩擦帯電が繰り返されると摩擦帯電が過剰となるばかりでなく、トナー粒子表面の劣化を加速させる。また、0.70を超えると十分な摩擦帯電が得られない。特にこの傾向は、上述の如き微粒径のトナーを用い、トナー担持体上のトナー層を薄層化した場合に顕著となる。

【0109】本発明においてトナーの真密度は以下のようにして測定する。

【0110】トナー約1gをIR測定用錠剤成型器にいれ、約200kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間加圧し成型する。このサンプルの体積及び重量を測定し密度 $\rho$ を求める。

【0111】本発明のトナーのタップ密度の測定はパウダーテスター(ホソカワミクロン(株)社製)を用い、該パウダーテスターに付属している容器を使用して、該パウダーテスターの取扱説明書の手順にしたがって測定した値を言う。

【0112】ところで、本発明の画像形成方法は、トナー担持体上のトナー層を薄層化している為、トナーの有する特性を引き出すことに優れており、特に、該トナーの表面特性を良好に反映することが出来る。そこで、本発明者らは、磁性トナーに添加される磁性粒子粉末についても鋭意検討したところ、該磁性粒子粉末の最表面、組成及び構造を特定のもととすることで、画像形成方法とのマッチングが極めて良好で、得られる画像の種々の特性が格段に向上することを見出した。

【0113】本発明に係る磁性トナーでは、磁性酸化鉄粒子のケイ素元素(Si)の含有率が鉄元素(Fe)を

基準にして、0.2～3.0重量%であり、且つ、該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が0.8～6.0である磁性粒子粉末を含有することが好ましい。更に好ましくは、ケイ素元素の含有率が鉄元素を基準として、0.4～2.0重量%であり、且つ、該磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が1.2～4.0である磁性粒子粉末である。

【0114】特に好ましくは、該酸化鉄粒子表面を、更に反応性を有する表面改質剤で被覆する2段処理を施した磁性粒子粉末である。

【0115】本発明に係る磁性酸化鉄粒子では、該磁性酸化鉄中に含有されるケイ素元素は基本的に該磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方に存在する。すなわち、該磁性酸化鉄粒子の製造に際し、鉄元素(Fe)に対してケイ素元素換算で0.4～2.0重量%に相当する水溶性ケイ酸塩の添加や析出条件を制御することにより、該磁性酸化鉄粒子中に存在するケイ素元素の分布が内部から表面に向かって連続的、又は、段階的に増加し、最表面にてFe/Siの原子比が0.8～6.0となる様に調整される。これにより最表面に存在するケイ素化合物は該磁性酸化鉄粒子表面に強固な構造をもって存在することが出来るので、該磁性酸化鉄粒子をトナー中に添加し使用しても表面状態は殆ど変化しない。

【0116】また、該磁性酸化鉄粒子の最表面のケイ素原子量は、本発明に係る磁性粒子粉末の流動性及び吸水性と相関が有り、該磁性粒子粉末を含有する磁性トナーのトナー物性に大きな影響を与える。更には、該磁性粒子粉末を反応性を有する表面改質剤で処理する際の表面処理状態にも関与する。

【0117】該磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率が0.2重量%未満でFe/Si原子比が6.0を超える場合、ケイ素元素は該磁性酸化鉄粒子の内部に多く存在することになり、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善程度が低い。逆に、Fe/Si原子比が0.8未満の場合、ケイ素元素の大部分が該磁性酸化鉄粒子の表面近傍に存在するので高温環境下における帯電性に支障を来す。また、この様な状態の磁性酸化鉄粒子に後述の如き表面処理すると、処理剤の被覆状態が不十分となり好ましくない。

【0118】一方、該磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率が3.0重量%を超え、Fe/Si原子比が6.0を超える場合、ケイ素元素の添加効果が発現しづらいばかりか、該磁性酸化鉄粒子の磁気特性に影響を及ぼし、好ましくない。逆に、Fe/Si原子比が0.8未満の場合、高温環境下での帯電性に支障を来すばかりか、結着樹脂中への分散性も低下し、磁性トナーの現像特性や耐久性に問題を生じる。

【0119】本発明において、磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比及び後述するFe/Al原子比は、X線光電子分光法(XPS)によってそれぞれ以



下の条件で測定される。

【0120】装置 : ESCALAB、200-X型  
X線光電子分光装置 (VG社製)

X線源 : Mg K $\alpha$  (300W)

分析領域 : 2mm $\times$ 3mm

【0121】また、磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080 (理学電機工業 (株) 社製) を使用し、けい光X線分析通則「JIS K0119」に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定する。

【0122】本発明に係る磁性酸化鉄粒子の好適な形態としては、該磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方におけるケイ素元素の存在状態を好ましく制御した後、該磁性酸化鉄粒子の表面を反応性を有する表面改質剤で被覆処理を行う。

【0123】本発明における反応性を有する表面改質剤としては、シラン化合物、チタネート化合物、有機ケイ素化合物等が挙げられる。

【0124】磁性酸化鉄粒子の表面処理に使用されるシラン化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0125】また、チタネート化合物としては、イソプロポキシチタン・トリイソステアレート；イソプロポキシチタン・ジメタクリレート・イソステアレート；イソプロポキシチタン・トリドデシルベンゼンスルホネート；イソプロポキシチタン・トリスジオクチルホスフェート；イソプロポキシチタン・トリN-エチルアミノエチルアミン；チタニウムビスジオクチルピロホスフェートオキシアセート；ビスジオクチルホスフェートエチレンジオクチルホスファイト；ジ-n-ブトキシ・ビストリエタノールアミンチタン等が挙げられる。

【0126】有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。好ましくはシリコーンオイルとしては、温度25℃における粘度が30~1000センチストークスのものが用いられる。例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリ

コーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が好ましい。

【0127】上記の如き反応性を有する表面処理剤は、処理母体となる磁性酸化鉄粒子100重量部に対し、0.05~5重量部添加され、被覆処理が施される。より好ましくは、0.1~3重量部、特に好ましくは0.1~1.5重量部である。

【0128】本発明に係る磁性粒子粉末は、例えば、下記方法で製造される。

【0129】まず、第一鉄塩水溶液と該第一鉄水溶液中のFe<sup>2+</sup>に対し0.90~0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に、酸素含有ガスを通気することによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩のいずれかにあらかじめ水可溶性ケイ酸塩を鉄元素に対してケイ素元素換算で、全含有量 (0.4~2.0重量%) の50~99%添加し、85~100℃の温度範囲で加熱しながら、酸素含有ガスを通気して酸化反応をすることにより、前記水酸化第一鉄コロイドからケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を生成させる。その後、酸化反応終了後の懸濁液中に残存するFe<sup>2+</sup>に対して1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液及び残りの水可溶性ケイ酸塩、すなわち、全含有量 (0.4~2.0重量%) の1~50%を添加して、更に85~100℃の温度範囲で加熱しながら、酸化反応してケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成させる。

【0130】次いで、アルミ水酸化物で処理する場合は、該ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子が生成しているアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を生成粒子に対してアルミ元素換算で0.01~2.0重量%になるように添加した後、pHを6~8の範囲に調整して、磁性酸化鉄表面にアルミ水酸化物として析出させる。次いで口過、水洗、乾燥、解砕する。

【0131】これらの磁性酸化鉄粒子は、必要に応じて前述の如き反応性を有する表面改質剤により粒子表面が被覆処理される。被覆処理の方法としては、乾式処理法と湿式処理法の2つの方法が挙げられる。該湿式処理法は、磁性酸化鉄粒子を水、又は、有機溶剤に分散させてスラリー化し、攪拌しながら表面改質剤を添加する方法であり、脱水や乾燥の工程でケーキ状の凝集物となることを余儀なくされ、トナー中に添加する際、均一分散が困難となり好ましくない。一方、乾式処理法としてはヘンシェルミキサーやスパーマキサー等の高速攪拌機を用いる方法とシンブソンミックスマラーの如きホイール型混練機、又はらいかい機を用いる方法が挙げられるが、本発明では磁性粒子粉末の表面処理を施しながら、分散性をも向上させ、粉体特性を好ましく調整することが可能である後者の方法が選択される。すなわち、ホイール型混練機、又は、らいかい機を用いた場合、圧縮作

用により磁性粒子粉末の粒子間に介在している反応性を有する表面改質剤を該磁性粒子粉末表面に押し広げ、そして、せん断作用によって該表面改質剤を引き延ばしながら磁性粒子粉末の凝集を解き、更に、へらなどで作用により均一処理が施されることにより、個々の粒子表面が高度に被覆処理された本発明に係る磁性粒子粉末が得られる。

【0132】本発明では、磁性酸化鉄粒子への反応性表面改質剤の添加方法としては、該反応性表面改質剤を直接、又は、低沸点の溶剤に溶解した後、噴霧する。

【0133】反応性表面改質剤の固定化を促す為、被覆処理時の摩擦による発熱温度と磁性酸化鉄粒子が保持する水分量は下記の如く制御される。

【0134】すなわち、被覆処理時の発熱温度を40～110℃、且つ、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量を0.4～1.0重量%の範囲にする。これにより、前記に例示した如きシラン等の加水分解とその後の縮合反応を促進すると共に、アルコールの如き分解生成物を気化させ、除去することができ、トナー用磁性粒子粉体として好ましいものとなる。

【0135】なお、被覆処理時の発熱温度は、用いるホイール型混練機、又は、かいらい機の処理強度（荷重、回転数）や処理量により調整され、外部から加熱しても良い。

【0136】他方、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量は、後述する様に該磁性酸化鉄粒子のケイ素元素含有量と表面構造で制御する。

$$\text{平滑度} = \frac{\text{平均粒径より算出した磁性酸化鉄粒子の表面積}(\text{m}^2/\text{g})}{\text{実測して得た磁性酸化鉄粒子のBET比表面積}(\text{m}^2/\text{g})}$$

【0143】ここで、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積の実測は次のようにして行う。

【0144】BET比表面積は、湯浅アイオニクス（株）製、全自動ガス吸着量測定装置：オートソープ1を使用し、吸着ガスに窒素を用い、BET多点法により求める。サンプルの前処理としては、50℃で10時間の脱気を行う。

【0145】また、平均粒径の測定及び磁性酸化鉄粒子の表面積の算出は次のように行う。

【0146】磁性酸化鉄粒子の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、4万倍に拡大したものにつき、任意に250個選定後、投影径の中のMartin径（定方向に投影面積を2等分する線分の長さ）を測定し、これを個数平均径で表す。

【0147】表面積の算出には磁性酸化鉄を平均粒径を直径とした球形と仮定し、通常の方法で磁性酸化鉄の密度を測定し表面積の値を求める。

【0148】

【数3】

【0137】本発明において、磁性酸化鉄粒子の水分量は、予め該磁性酸化鉄粒子を25℃/65%RHの環境下に一昼夜放置した後、微量水分測定装置AQ-6型及び自動水分気化装置SE-24型（平沼産業（株）社製）を用い、窒素ガスキャリア0.2リットル/minを通気しながら130℃に試料を加熱しその際の蒸発水分量の測定を行う。

【0138】なお、本発明に使用する磁性酸化鉄粒子に添加するケイ酸化合物は、市販のケイ酸ソーダ等のケイ酸塩類、加水分解等で生じるゾル状ケイ酸等のケイ酸が例示される。また、添加する水可溶性アルミニウム塩としては、硫酸アルミ等が例示される。

【0139】第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造で副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能である。さらに塩化鉄等の使用も可能である。

【0140】さらに本発明に好適な磁性酸化鉄粒子の平滑度は0.3～0.8で、好ましくは0.45～0.7、より好ましくは0.5～0.7を満足することである。本発明での平滑度は、磁性酸化鉄粒子の表面の細孔の量に関係し、平滑度が0.3未満の場合、磁性酸化鉄の表面の細孔が多く存在し、水の吸着が促進される。

【0141】本発明において磁性酸化鉄粒子の平滑度は次のように求める。

【0142】

【数2】

$$\text{表面積} = \frac{6}{(\text{密度}) \times (\text{平均粒径})}$$

【0149】上記の如き製造方法により得られた磁性粒子粉末では、ケイ素元素が磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の双方に存在し、該磁性酸化鉄粒子の中心部から最表面にかけて傾斜的に増加している。

【0150】更に、磁性酸化鉄粒子をアルミ水酸化物で処理する場合、アルミニウム元素は、基本的に磁性酸化鉄粒子の表面及び表面層のみに存在するものである。

【0151】本発明のより好ましい系の一つとしては、該磁性酸化鉄粒子の嵩密度が0.8g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは1.0g/cm<sup>3</sup>以上を満足することである。

【0152】磁性酸化鉄粒子の嵩密度が0.8g/cm<sup>3</sup>未満の場合、該磁性酸化鉄粒子への反応性表面改良剤の被覆処理が不十分となるばかりか、トナー製造時における他のトナー材料との物理的混合性に悪影響を及ぼし、磁性酸化鉄粒子の分散性が低下する。

【0153】本発明における磁性酸化鉄粒子の嵩密度は、顔料試験法「JIS K 5101」に準じて行う。

【0154】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子

は、アルミニウム元素に換算して0.01~2.0重量%のアルミ水酸化物で処理されていることが好ましい。より好ましくは、0.05~1.0重量%である。

【0155】該磁性酸化鉄粒子に含有されるアルミニウム元素の一部は酸化物、或いは水酸化物、或いは含水酸化物等の状態で該磁性酸化鉄粒子表面に存在する。通常の磁性体を構成する鉄等の遷移金属元素と酸素の結合に比べて、アルミニウム元素と酸素の結合の分極は大きいために、アルミニウム元素を含有する磁性体の帯電性は、アルミニウム元素を含まない磁性体と比べて良好なものとなると考えている。なお、この傾向は、ケイ素元素についても同様である。

【0156】アルミ元素に換算して0.01重量%未満の場合、その効果は少なく、逆に2.0重量%を超える場合、磁性トナーの環境特性、特に高温下の帯電特性が悪化しやすい。

【0157】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Al原子比が0.3~10.0であることが好ましい。より好ましくは0.3~5.0、さらに好ましくは0.3~2.0である。これにより帯電特性が最適化されると共に、該磁性酸化鉄粒子表面を反応性を有する表面改質剤により被覆処理を行う際、微量のアルミニウム化合物が存在することで、処理効率が向上する。特にアルコキシシリル基を有するシラン化合物やアルコキシチタニル基を有するチタネート化合物を表面改質剤として選択する場合に有効である。

【0158】磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Al原子比が0.3未満の場合、トナーの環境特性、特に高温下の帯電特性が悪化しやすく、10.0を超える場合には、帯電安定化の効果を得不られる。

【0159】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、平均粒径が0.1~0.4 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは0.1~0.3 $\mu\text{m}$ である。

【0160】さらに本発明のより好ましい系の一つとしては、該磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは12.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下を満足することである。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0 $\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性が増加し、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの吸湿性、帯電性に悪影響を及ぼす。

【0161】本発明者らは、鋭意検討の結果、磁性酸化鉄粒子の水分吸着特性は、その表面における細孔が大きく関与しており、細孔容積をコントロールすることが最も重要であることを見出した。該磁性酸化鉄粒子の全細孔容積が $7.0 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{ml/g}$ 、より好ましくは、 $8.0 \times 10^{-3} \sim 12.0 \times 10^{-3} \text{ml/g}$ であることが好ましい。

【0162】磁性酸化鉄粒子の表面全細孔容積が $7.0 \times 10^{-3} \text{ml/g}$ 未満の場合、磁性酸化鉄粒子の水分保持能力が著しく低下する。そのため、低温下の環境にお

いて、該磁性酸化鉄を含有している磁性トナーは、チャージアップしやすく、画像濃度低下を生じやすい。

【0163】全細孔容積が $15.0 \times 10^{-3} \text{ml/g}$ を超える場合、結着樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒子から磁性酸化鉄粒子が脱離し、その結果として、画像濃度低下等の悪影響を与えやすい。さらには、磁性酸化鉄粒子の表面細孔は、水分の吸着に大きく関与し、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの水分吸着性に大きく影響を与えている。磁性トナーの表面水分量は、トナーの帯電特性に大きく関与している。そのため、高温下の環境において、該磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーは、放置により吸湿しやすく帯電量の低下を生じ、その結果、画像濃度低下を生じやすい。

【0164】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、表面の細孔分布において、細孔径20Å未満の細孔（ミクロポア）の全比表面積が、細孔径20Å以上（20Å~500Å）の細孔（メソポア）の全比表面積以下となることが好ましい。

【0165】磁性酸化鉄粒子の表面細孔径は、水の吸着に影響が大であり、小さな細孔の場合は、吸着水が脱着しにくい。磁性酸化鉄粒子の細孔径20Å未満の細孔の全比表面積が、細孔径20Å以上の細孔の全比表面積を超える場合は、吸着水が脱着しにくい吸着サイトが、より多く存在することとなり、該磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいて、特に高温下の長期放置において帯電特性が著しく低下し、さらには帯電特性の回復が困難である。

【0166】本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の表面構造を上記の如く制御することで、該磁性酸化鉄粒子の窒素ガスにより吸脱着等温線において吸着側と脱離側の等温線にヒステリシス（すなわち、差）が、任意の絶対圧における吸脱着の吸着ガス量差が4%以下とすることが可能となる。

【0167】窒素による吸脱着等温線にヒステリシス（すなわち、差）を生じることとは、その細孔において細孔入口が狭く、内部の細孔が広がっているインクボルトタイプの細孔を有しているものであり、吸着した物質（水）が脱着しにくい構造となり、該磁性酸化鉄粒子を含有するトナーにおいて、特に高温下での帯電特性に悪影響を及ぼすものである。また、上述の如き表面処理方法を用いた場合、反応性表面改質剤の該磁性酸化鉄粒子表面への被覆状態が均一なものとならない。

【0168】本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容積、細孔径20Å未満の細孔の全比表面積、細孔径20Å以上の細孔の全比表面積、及び、窒素ガスによる吸着等温線は次のように求める。

【0169】測定装置としては、全自動ガス吸着装置：オートソープ1（湯浅アイオニクス（株）社製）を使用し、吸着ガスに窒素を用い、絶対圧0~1.0まで吸着40ポイント及び脱着40ポイントの測定を行い、d

e Boerのトープロット法、kelvin式及びB. J. H法により細孔分布を計算し、それぞれ求める。サンプルの前処理としては、50℃まで10時間の脱気を行う。

【0170】以上のように、表面構造を精密に制御した磁性粒子粉末を添加した磁性トナーを用いることにより、トナー担持体上のトナー層を薄層化し、高速回転させるような過酷な使用条件においても、良好な帯電特性を維持しブロッコ現象やスリーブゴースト現象、更には、トナー自体の劣化を未然に防ぎ、高品位な画像を得ることが可能となる。

【0171】本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量2,000～3万の領域にメインピークを有する分子量5万未満の低分子量成分と分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有する分子量5万以上の高分子量成分からなるものが好ましい。

【0172】該結着樹脂のメインピークの分子量が2000未満の場合、又は、分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくは、ショルダーを形成しない場合、トナーの機械的強度が低下する為、トナーが劣化し易くなる。この為、画像濃度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。また、トナーの耐オフセット性も満足なものとならない。特にメインピークのピーク分子量が2,000未満の場合には、上記の如きワックス成分による可塑性が急激なものとなるため、耐高温オフセット性や保存性に重大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易くなるため、トナーの摩擦帯電も不均一なものとなり現像特性も悪化する。一方、ピーク分子量が3万を超えると、該ワックス成分や他のトナー構成材料の分散状態が良好しているので現像特性は向上するものの、定着性が十分なものでなくなる。また、粉碎法等によりトナーを製造する場合には生産性の低下を招く。

【0173】すなわち、該結着樹脂成分のGPCの分子量分布を上記のように特定することにより、トナーとして求められる諸特性のバランスを取り易くすることが出来る。

【0174】また、本発明に係るトナーの結着樹脂成分は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比を0.5～25%とすることで本発明の画像形成方法とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%を超えると、トナーの機械的強度が低下し、上述の如き問題がより顕著となる。更には、トナー担持体やドラム表面へのトナー融着等、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子量100万以上を

示す高分子量成分が0.5%未満の場合、他のトナー構成材料の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低温低温環境下での画像カブリや高温高温環境下での画像濃度低下が顕著なものとなる。特に上述の如きワックス成分を用いた場合、急激に可塑化が進行するため、上述の如き問題がより顕著となる。逆にTHF不溶分や分子量100万以上の高分子量成分が25%を超えて存在すると、低温定着性やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な摩擦帯電が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に熱溶融混練等により外的に混合力を高めても、機械的剪断力による高分子鎖の切断を生じ、低温定着性と耐高温オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。

【0175】これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必須とする磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

【0176】更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量10万以上の領域に相当する高分子量成分が、多官能性重合開始剤、及び／又は、多官能性不飽和単量体を用いて得られた重合体を用いることで、低温定着性と耐高温オフセット性を高度に達成しつつ、そのバランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更には保存性等を格段に向上することができる。

【0177】本発明者等は、この理由を下記のように考えている。

【0178】すなわち、THFに可溶な緩やかな架橋、もしくは分枝構造を有する前記高分子量成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と比べ加熱定着時のトナーの溶融粘度を高めることなく、半溶融状態のトナーの弾性を維持することができる。また、前記ワックス成分とのマッチングが良好で、可塑化された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。これにより、低温定着性と耐高温オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する高分子量成分を添加することで、トナー製造時に熱溶融混練を経ることにより局部的に相分離した前記揮発成分やワックス成分により可塑化された低溶融粘度部分との粘度差を解消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することができるようになるので分散状態が相乗的に良好し、トナーの現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を増すこともできるので、画像形成装置から受ける外力に対しても劣化を抑制することが可能となり、該画像形成装置とのマッチングも容易となる。

【0179】本発明において結着樹脂成分の分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

## 【0180】〈樹脂のGPCの測定条件〉

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)  
 カラム : KF801~7 (ショウデックス社製) の7連  
 温度 : 40℃  
 溶媒 : THF  
 流速 : 1.0 ml/min.  
 試料 : 濃度0.05~0.6重量%の試料を0.1 ml 注入

【0181】また、試料は以下のようにして作製する。

【0182】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45~0.5 μm、たとえば、マイショリディスクH-25—5東ソー社製、エキクロディスク25CRゲルマンサイエンスジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

【0183】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。

$$\text{THF不溶分 (\%)} = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{(W_1 - W_3)} \times 100$$

【0188】THF不溶分を5重量%を超えて含有すると、高度に低温定着化を達成することが出来ない。

【0189】本発明に好ましく用いられる結着樹脂を製造する方法として、溶液重合法により高分子量重合体と低分子量重合体を別々に合成した後にこれらを溶液状態で混合し、次いで脱溶剤する溶液ブレンド法、また、押出機等により熔融混練するドライブレンド法、さらに、従来公知の重合法等により高分子量重合体もしくは、低分子量重合体の何れか一方の重合体成分を生成させた後、該重合体成分を他方の重合体成分を与えるモノマーに溶解し、これを重合し、結着樹脂を得る所謂2段階重合法等が挙げられる。しかし、ドライブレンド法では、均一な分散、相溶の点で問題があり、また、2段階重合法だと均一な分散性等に利点が多いものの、低分子量重合体成分存在下で行う場合は、該低分子量重合体成分を高分子量成分以上に増量することが出来ないばかりか、低分子量成分の存在下では、本発明に所望の十分な高分子量成分の合成が非常に困難であるだけでなく、不必要な低分子量成分が副生成する等の欠点を生じる。逆に高分子量成分の存在下では低分子量成分の重合度を制御することが困難で、特に分子量1,000以下を示す副生成物量が増加し易く、また、モノマーの転化率も十分なものにならない為、結着樹脂中の未反応モノマーの残留量も増える傾向にあり、本発明に係るワックス成分とのマッチングに支障を生じる。したがって、本発明に係る

【0184】本発明に係るトナー組成物は、実質的にTHF不溶分を含まないことが好ましい。具体的には樹脂組成物基準で5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

【0185】本発明でのTHF不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリマー成分(実質的に架橋ポリマー)の重量割合を示し、架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメーターとして使うことができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0186】即ち、トナーサンプル0.5~1.0gを秤量し(W<sub>1</sub>g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙社製No. 86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100~200mlを用いて6時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する(W<sub>2</sub>g)。トナー中の磁性体あるいは顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を(W<sub>3</sub>g)とする。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0187】

【数4】

結着樹脂の製造方法としては、該溶液ブレンド法が最も好適である。

【0190】本発明に係る結着樹脂の低分子量重合体成分と高分子量重合体成分の混合重量比は30:70~90:10であり、特に溶液ブレンド法にて製造する場合には50:50~85:15である。つまり、該高分子量成分がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化する。また、溶液混合時に粘度が上昇し、結着樹脂構成成分の相溶性や分散性が悪化したり、結着樹脂の分子鎖の切断を招く。更にこのような結着樹脂と他のトナー構成材料とを熔融混練しても、該トナー構成材料の分散不良や偏析を引き起こす。逆に該高分子量成分が上記範囲より少ないとトナーの耐高温オフセット性が不十分なものとなるばかりか、現像特性の低下を引き起こす。

【0191】本発明に係る結着樹脂の高分子量成分の合成方法として本発明に用いることの出来る重合法として、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0192】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生

成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0193】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0194】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下（好ましくは10～90重量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー量等で適量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05～1重量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。

【0195】本発明に用いられる結着樹脂の高分子量成分は本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な多官能構造を有する多官能性重合開始剤を用いることが好ましい。

【0196】多官能性重合開始剤の具体例としては、  
1、1-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,3-ビス-( $\alpha$ -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,3-トリス-( $\alpha$ -ブチルパーオキシ)トリアジン、1,1-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシブタン、4,4-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシバレリクアシッド-n-ブチルエステル、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシヘキサハイドロテトラレート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2,2-ビス-(4,4-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2,2- $\alpha$ -ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカーボネート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシマレイン酸、 $\alpha$ -ブチルパーオキシアリルカーボネート及び $\alpha$ -ブチルパーオキシイソプロピルマレート等の1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

【0197】これらの内、好ましいものは、1,1-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシヘキサハイドロテ

レフタレート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシアゼレート及び2,2-ビス-(4,4-ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、及び $\alpha$ -ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0198】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用樹脂組成物として要求される種々の性能を満足する為に、単官能性重合開始剤と併用することが好適である。特に、該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低いそれを有する単官能性重合開始剤と併用することでトナーの現像特性が改善される。

【0199】具体的には、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾ、及び、ジアゾ化合物等が利用出来る。

【0200】これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の開始剤効率を適正に保つ為には、任意の重合条件下で、重合時間が該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。該単官能重合開始剤は、モノマー100重量部に対し、0.05～2重量部で用いられる。

【0201】本発明に用いられる結着樹脂の高分子量重合体成分は、本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な架橋性モノマーを含有することが好ましい。

【0202】架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられ、具体例としては、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類；例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のアクリレートをメタクリ



レートに代えたもの；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA（日本化薬）が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

【0203】これらの架橋性モノマーは、他のモノマー成分100重量%に対して、1重量%以下の範囲で用いることにより、低温定着性と耐オフセット性を良好に満足するばかりか、トナーの保存性も向上する。

【0204】これらの架橋性モノマーのうち好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられ、他のモノマー成分100重量%に対して0.001~0.05重量%の範囲で使用するのが良い。これにより、トナーの粒径を微粒子化した場合でも各環境下における現像剤の現像特性が安定し、耐久性も向上する。また、本発明に係るワックス成分と良好なマッチングを示す。

【0205】本発明に係るトナー組成物の結着樹脂の高分子側成分は、カルボキシル基、カルボン酸塩基、又は、カルボン酸無水基のうち、少なくとも1種を有するモノマーユニットを含有させ、現像剤製造時の熱溶融混練工程を経ることによって架橋反応を促進させても良い。特に低溶融粘度の結着樹脂を用いた場合には、架橋反応による増粘効果により、現像剤を構成する各成分がこれまで以上に強く均一に剪断力を享受することが出来るので相乗的に分散性が良好され現像性の安定化が実現されることはもちろん、本発明に係るワックス成分と良好なマッチングを示す。

【0206】架橋反応により所定の効果を発現させる為には、一定量以上の架橋結合を形成し得る上記カルボキシル基等を現像特性を損なわない範囲で含有させることが好ましい。具体的には、本発明に係る結着樹脂を構成する高分子側成分の酸価が0.5~30となるように調整する。

【0207】本発明の架橋結合を形成し得る極性基を有する重合体成分としては、カルボキシル基、カルボン酸無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも1種以上を含有する重合体が最も良好な反応性を示す。ビニル系重合体合成用のカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水マレイン酸などがあり、このようなモノマー

を単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが好ましい。

【0208】本発明で用いることのできるカルボキシル基を含有するモノマーとしては、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのような $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類； $n$ -ブテニルコハク酸モノブチル、 $n$ -オクテニルコハク酸モノメチル、 $n$ -ブテニルマロン酸モノエチル、 $n$ -ドデセニルグルタル酸モノメチル、 $n$ -ブテニルアジピン酸モノブチルなどのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類；フタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノブチルエステルなどのような芳香族ジカルボン酸のモノエステル類；などが挙げられる。

【0209】以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、結着樹脂の高分子側を構成している全モノマーに対し1~30重量%、好ましくは3~20重量%添加すればよい。

【0210】上記のようなジカルボン酸のモノエステルモノマーが選択される理由としては、該懸濁重合では水系の懸濁液に対して、溶解度の高い酸モノマーの形で使用するのとは適切でなく、溶解度の低いエステルの形で用いるのが好ましいからである。

【0211】本発明において、上記のような方法で得られた共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位はアルカリ処理を行い、ケン化させることもできる。即ち、アルカリのカチオン成分と反応させて、カルボン酸基或いはカルボン酸エステル部位を極性官能基に変化させることが好ましい。結着樹脂の高分子側成分に含金属化合物と反応するカルボキシル基が含有されていても、カルボキシル基が無水化、すなわち閉環された状態にあると、架橋反応の効率が低下するからである。

【0212】このアルカリ処理は、バインダー樹脂製造後、重合時に使用した溶媒中に水溶液として投入し、攪拌しながら行なえばよい。本発明に用いることのできるアルカリとしては、Na、K、Ca、Li、Mg、Baなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物；Zn、Ag、Pb、Niなどの遷移金属の水酸化物；アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ピリジウム塩などの4級アンモニウム塩の水酸化物などがあり、特に好ましい例として、NaOHやKOHが挙げられる。

【0213】本発明において上記ケン化反応は、共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位の全てに渡って行われる必要はなく、部分的にケン化反応が進行し、極性官能基に変わっていればよい。

【0214】また、ケン化反応に用いるアルカリの量は、バインダー樹脂中の極性基の種類、分散方法、構成モノマーの種類などにより一概に決定し難いのであるが、バインダー樹脂の酸価の0.02～5倍当量であればよい。0.02倍当量より少ない場合はケン化反応が十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少なくなり、結果として後の架橋反応が不十分となる。逆に5倍当量を超える場合は、カルボン酸エステル部位などの官能基に対し、エステルの加水分解、ケン化反応による塩の生成などによって官能基に悪影響を及ぼす。

【0215】尚、酸価の0.02～5倍当量のアルカリ処理を施した時は、処理後の残存カチオンイオン濃度が5～1000ppmの間に含まれ、アルカリの量を規定するのに好ましく用いることができる。

【0216】本発明に係るトナーには、該トナー製造時における樹脂組成物の高分子鎖間の架橋を促進する為に含金属有機化合物を添加しても良く、特に気化性や昇華性に富む有機金属化合物を配位子や対イオンとして含有するものが優れた結果を与える。

【0217】金属イオンと配位子や対イオンを形成する有機化合物のうちで上記のような性質を有するものとしては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチルアミン、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル酸、ジtert-ブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルアセトン、アロピオンアセトンなどのβ-ジケトン類、例えば、酢酸塩やアロピオン酸などの低分子カルボン酸塩などがある。

【0218】一方、本発明に係る結着樹脂の低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて反応速度を速めることで、低分子量重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、重合開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物中の低分子量体を得るには好ましい。特に、重合開始剤の使用量を最小限に抑え、重合開始剤の残渣の影響を極力抑えるという意味で、加圧条件下での溶液重合法も有効である。

【0219】本発明のトナーに用いられる結着樹脂の高分子側成分を得る為のモノマー及び、該低分子側成分を得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0220】例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチ

レン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、アロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

【0221】これらの結着樹脂成分は、トナーの製造に際し、予め前記ワックス成分を混合、分散させておくことが好ましい。特に、バインダー製造時に該低分子量ワックス成分と高分子量重合体とを溶剤に予備溶解した後、低分子量重合体溶液と混合する方法が好ましい。予め低分子量ワックス成分と高分子量成分を混合しておくことで、ミクロ領域での相分離が緩和され、高分子量成分を再凝集させず、低分子量成分との良好な分散状態が得られる。

【0222】係る重合体溶液の固体濃度は、分散効率、攪拌時の樹脂の変質防止、操作性等を考慮し、5～70重量%以下であることが好ましく、高分子重合体成分と低分子量ワックス成分の予備溶液は5～60重量%以下、低分子量重合体溶液は5～70重量%以下であることが好ましい。

【0223】高分子重合体成分と低分子量ワックス成分を溶解又は分散させる方法は、攪拌混合により行われ、回分式でも連続式でも差し支えない。

【0224】ついで、低分子重合体溶液を混合する方法は、該予備溶液の固形分量に対して、該低分子重合体溶液を10～1000重量部添加し攪拌混合を行うことで



あり、回分式でも連続式でもさしつかえない。

【0225】本発明に係る樹脂組成物の溶液混合時に用いる有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルオール、キシロール、ソルベントナフサ1号、ソルベントナフサ2号、ソルベントナフサ3号、シクロヘキサン、エチルベンゼン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、i s o -ブチルアルコール、n -ブチルアルコール、s e c -ブチルアルコール、i s o -ブチルアルコール、アミルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、n -酢酸ブチル、セロソルブアセート等のエステル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール等のエーテル系溶剤等が挙げられる。これらの中で芳香族、ケトン系、エステル系の溶剤が好ましい。また、これらを混合して用いても差し支えない。

【0226】有機溶剤を除去する方法は、重合体の有機溶剤溶液を加熱後、常圧下で有機溶剤の10~80重量%を除去した後、減圧下で、残存溶剤を除去するのが良い。この時、有機溶剤溶液は、用いた有機溶剤の沸点以上、200℃以下に保持する必要がある。有機溶剤の沸点を下回ると溶剤留去時の効率が悪いだけでなく、有機溶剤中の重合体に不必要な剪断力がかかったり、各構成重合体の再分散が促進され、ミクロな状態での相分離を起こす。また、200℃を超えると重合体の解重合が進行し、分子切断によるオリゴマー生成にとどまらず、モノマー生成による製品樹脂内への残存モノマーの混入を招き、電子写真用トナーバインダーとして不適当なものとなる。

【0227】結着樹脂成分にワックス成分を予め混合、分散させておく場合、該結着樹脂成分中の揮発成分は、0.2重量%未満に制御される。該揮発成分の残存量が0.2重量%以上になると前述の如き可塑性に起因する問題を生じるだけでなく、バインダー樹脂自身の保存性にも影響を生じる。

【0228】以上の製造方法によって得られた該トナー用樹脂組成物は、低分子量ワックス成分の分散性は言うまでもなく、低分子量重合体と高分子量重合体の相溶性に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされる。

【0229】本発明に係るトナーに含まれる樹脂組成物の呈するガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は50~70℃になるように調整される。T<sub>g</sub>が50℃より低いと高温雰囲気下での現像剤の劣化や加熱定着時でのオフセットの原因となる。また、70℃を超えると定着性全般に悪影響を及ぼす。

【0230】本発明において樹脂のT<sub>g</sub>は示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエル

マー社製)を用い測定した。

【0231】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/分で常温常温下で測定を行う。この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点とした。

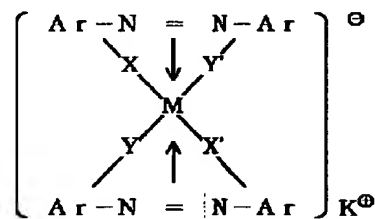
【0232】本発明のトナーにおいては帯電安定性、現像性向上の為、荷電制御剤を添加することが好ましい。

【0233】正荷電制御剤の具体例としては、一般にニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料(特公昭42-1627号公報)、塩基性染料(例えばC. I. ベーシック イエロー 2(C. I. 41000)、C. I. ベーシック イエロー 3、C. I. ベーシック レッド 1(C. I. 45160)、C. I. ベーシック レッド 9(C. I. 42500)、C. I. ベーシック バイオレット 1(C. I. 42535)、C. I. ベーシック バイオレット 3(C. I. 42555)、C. I. ベーシック バイオレット 10(C. I. 45170)、C. I. ベーシック バイオレット 14(C. I. 42510)、C. I. ベーシック ブルー 1(C. I. 42025)、C. I. ベーシック ブルー 3(C. I. 51005)、C. I. ベーシック ブルー 5(C. I. 42140)、C. I. ベーシック ブルー 7(C. I. 42595)、C. I. ベーシック ブルー 9(C. I. 52015)、C. I. ベーシック ブルー 24(C. I. 52030)、C. I. ベーシック ブルー 25(C. I. 52025)、C. I. ベーシック ブルー 26(C. I. 44025)、C. I. ベーシック グリーン 1(C. I. 42040)、C. I. ベーシック グリーン 4(C. I. 42000)など、これらの塩基性染料のレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、C. I. ソルベント ブラック 3(C. I. 26150)、ハンザイエローG(C. I. 11680)、C. I. モードラント ブラック 11、C. I. ヒグメント ブラック 1等が挙げられる。

【0234】または、例えばベンゾルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩或いはアミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミド樹脂等が挙げられ、好ましくはニグロシン、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系含窒素化合物、ポリアミド等が好ましく用いられる。

【0235】また、負荷電制御剤の具体例としては、特公昭41-20153号、同42-27596号、同44-6397号、同45-26478号など記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-133338号に記載されているニトロアミン酸及びその塩或いはC. I. 14645などの染料、特公昭55-42752号、特公昭58-41508号、特公昭58-7384号、特公昭59-7385号などに記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZ

一般式 [I]



式中Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Fe等があげられる。Arはアリアル基であり、フェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基などがある。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1~4のアルキル基) である。K<sup>⊕</sup> は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムを示す。

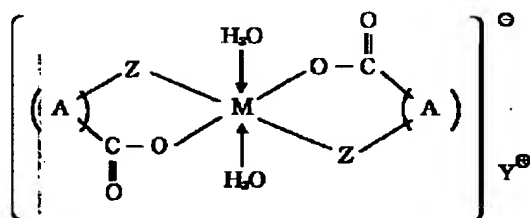
【0237】


【化2】

【0238】

【化3】

[II]





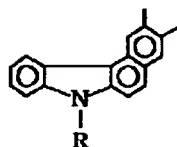
式中、Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Feなどが挙げられる。Aは、 (アルキル基等の置換基を有して

いてもよい)、 $X-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $X-\text{C}_6\text{H}_3$ ,

$X-\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $X-\text{C}_6\text{H}_1$

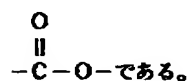
(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基)

及び , ,



(Rは、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又は

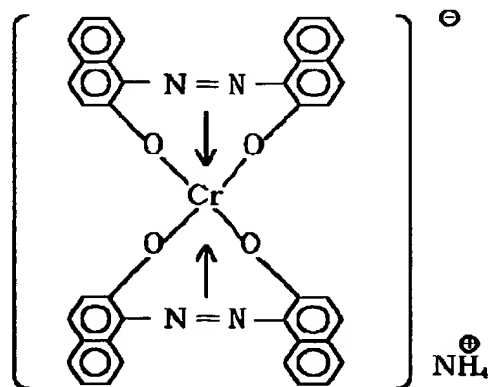
アルケニル基)を表わす。 $Y^\oplus$ は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム等が挙げられる。Zは-O-或いは



【0239】以下に該アゾ系金属錯体【1】、及び、塩 【化4】  
基性有機酸金属錯体【11】の具体例を示す。

【0240】

錯体【1】-1



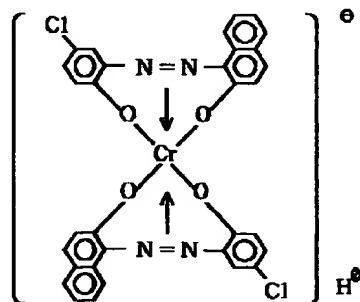
【0241】

【化5】

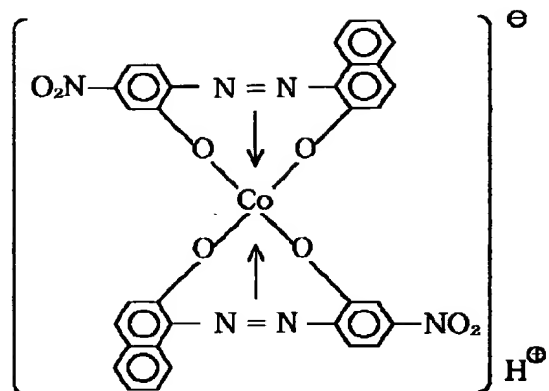
【0242】

【化6】

錯体【1】-2

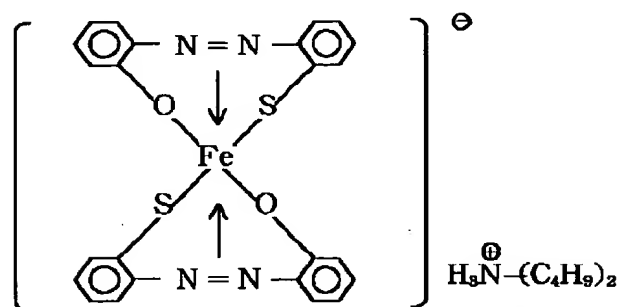


錯体 [1] - 3



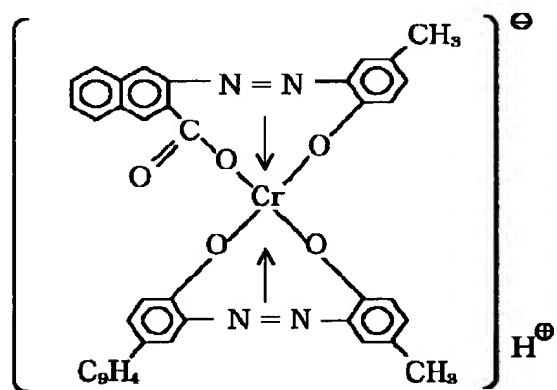
【0243】【化7】

錯体 [1] - 4



【0244】【化8】

錯体 [1] - 5



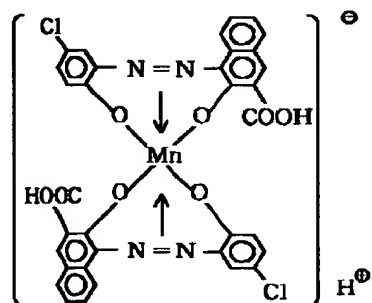
【0245】

【化9】

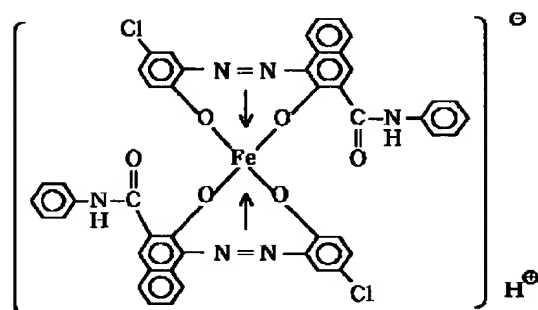
【0246】

【化10】

錯体 [1] - 6

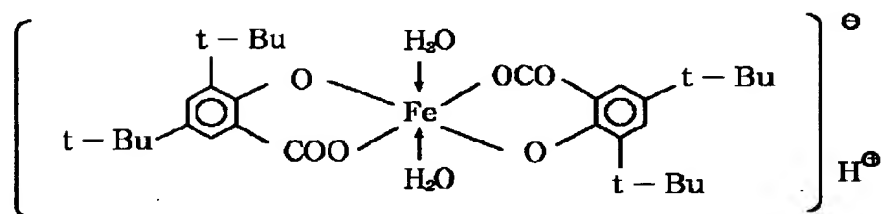


錯体 [I] - 7



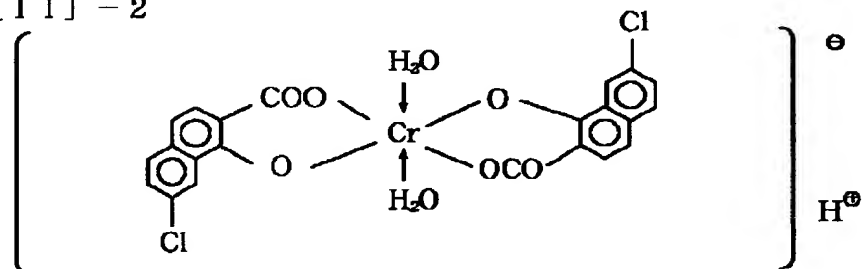
【0247】【化11】

錯体 [I I] - 1



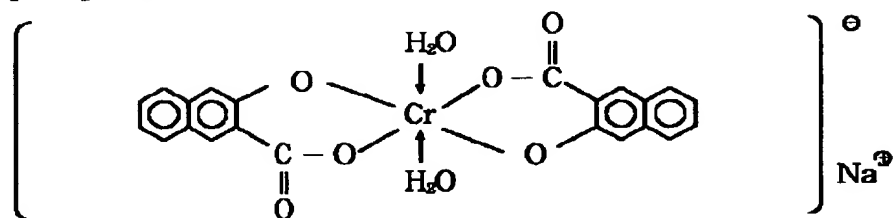
【0248】【化12】

錯体 [I I] - 2



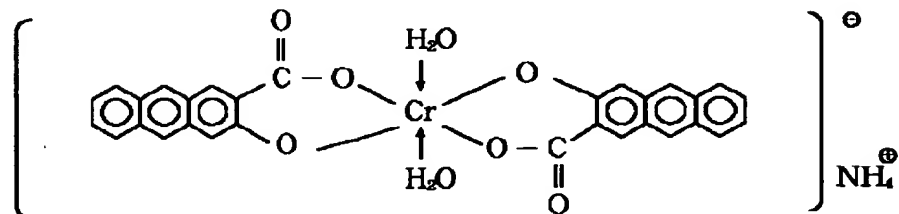
【0249】【化13】

錯体 [I I] - 3



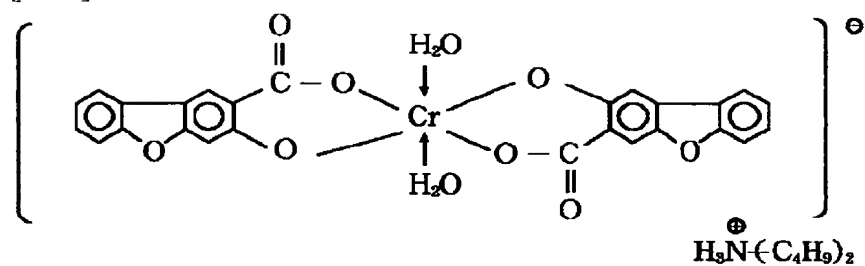
【0250】【化14】

錯体 [I I] - 4



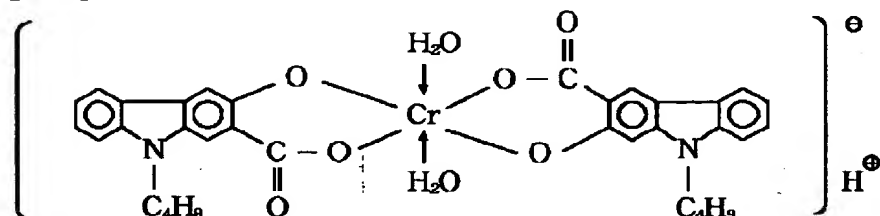
【0251】【化15】

錯体 [I I] - 5



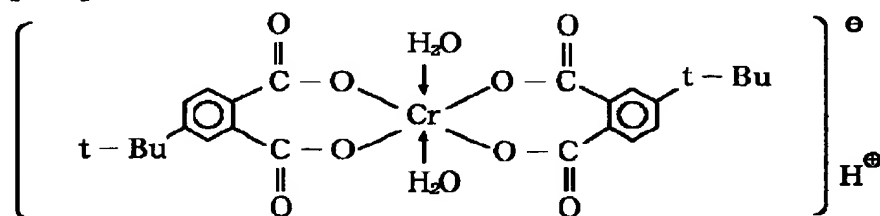
【0252】【化16】

錯体 [I I] - 6



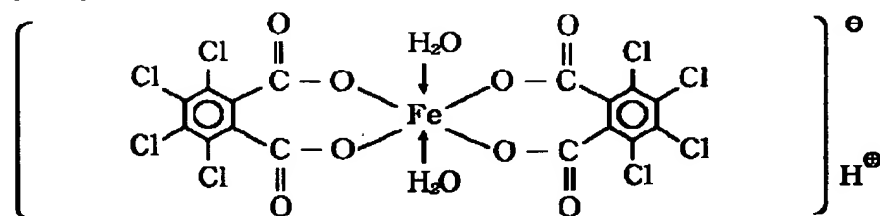
【0253】【化17】

錯体 [I I] - 7



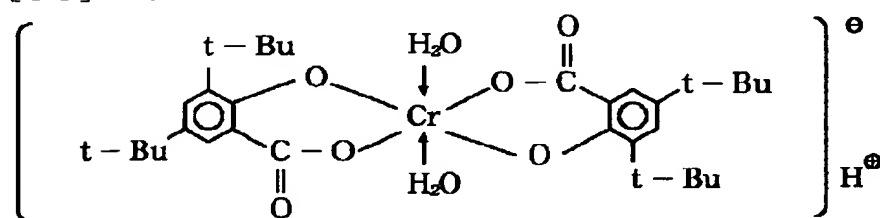
【0254】【化18】

錯体 [I I] - 8



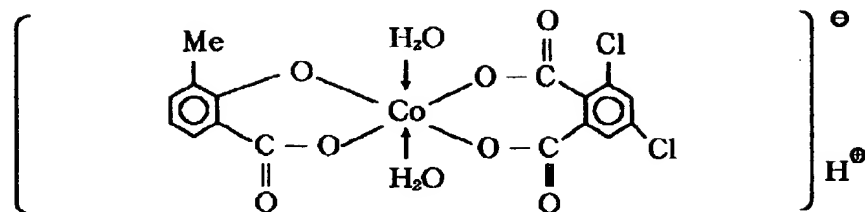
【0255】【化19】

錯体 [I I] - 9



【0256】【化20】

## 錯体 [11] - 10



【0257】これらの金属錯体は、単独でも或いは2種以上組み合わせる用いることが可能である。

【0258】上記金属錯体を荷電制御剤として用いる場合、添加量は上述した様に良好な摩擦帯電性を保持しつつ、上記荷電制御剤による現像スリーブ表面の汚染による現像力の低下及び環境安定性の低下といった弊害を最小限に抑えるために結着樹脂100重量部に対して、0.1〜5重量部の添加量が好ましい。

【0259】また、本発明の磁性トナーには、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例えば、シリカ微粉末あるいは、酸化チタン微粉末を単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0260】本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0261】さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0262】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキ

サン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0263】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30〜1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が好ましい。

【0264】シリコンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0265】さらに本発明に用いられるシリカ微粉体の疎水化処理の好ましい系体は、ジメチルジクロロシランで処理し、次いでヘキサメチルジシラザンで処理し、次いでシリコンオイルで処理することにより調製する方法が挙げられる。

【0266】上記のようにシリカ微粉体を2種以上のシランカップリング剤で処理し、後にオイル処理することが疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

【0267】上記シリカ微粉体における疎水化処理、更には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したものも本発明において使用可能であり、シリカ系同様に好ましい。

【0268】本発明中の磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【0269】例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0270】樹脂微粒子としては、その平均粒径が0.03〜1.0 $\mu$ mのものが好ましく、その樹脂を構成する重合性単量体としては、スチレン・ $\alpha$ -メチルスチレン・ $m$ -メチルスチレン・ $p$ -メチルスチレン・ $p$ -メトキシスチレン・ $p$ -エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸・メタクリル酸等のメタクリル酸類、

アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸n-ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸n-プロピル・アクリル酸n-オクチル・アクリル酸ドデシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアシル・アクリル酸2-クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸n-プロピル・メタクリル酸n-ブチル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸n-オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアシル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0271】重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、ソープフリー重合等が使用可能であるが、より好ましくは、ソープフリー重合によって得られる粒子が良い。

【0272】特に、上記特徴を有する樹脂微粒子は、一次帯電装置としてローラ、ブラシあるいは、ブレード等の接触帯電系において、ドラム融着に多大な効果をもたらすことが確認されている。

【0273】無機微粒子としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色顔料粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0274】磁性トナーと混合される無機微粉体または疎水性無機微粉体は、磁性トナー100重量部に対して0.1~5重量部（好ましくは、0.1~3重量部）使用するのが良い。

【0275】本発明に係る静電荷像を現像するためのトナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。

【0276】また、本発明に係るトナーを得るための他の方法として、重合法によってトナーを製造することが可能である。この懸濁重合法トナーは重合性単量体及び本発明の磁性酸化鉄、重合開始剤（更に必要に応じて架

橋剤、荷電制御剤及びその他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物あるいは、この単量体組成物をあらかじめ重合したものを分散安定剤を含有する連続相（例えば水）中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子としたものである。

【0277】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0278】〔磁性粒子粉末の製造例、並びに、比較製造例〕本発明の画像形成方法に用いるトナーに添加される磁性粒子粉末の製造例、並びに、比較製造例を述べる。

【0279】磁性酸化鉄粒子(a)の製造

硫酸第一鉄溶液中に、 $Fe^{2+}$ に対して0.95当量の水酸化ナトリウム水溶液を混合した後、 $Fe(OH)_2$ を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

【0280】その後、ケイ酸ソーダを鉄元素に対してケイ素元素換算で、1.0重量%となるように添加した。次いで $Fe(OH)_2$ を含む第一鉄塩水溶液に温度90℃において空気を通気してpH6~7.5の条件下で酸化反応をすることにより、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を生成した。

【0281】さらにこの懸濁液に（鉄元素に対してケイ素元素換算）0.1重量%のケイ酸ソーダを溶解した水酸化ナトリウム水溶液を残存 $Fe^{2+}$ に対して1.05当量添加し、さらに温度90℃で加熱しながら、pH8~11.5の条件下で酸化反応してケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成させた。

【0282】生成した磁性酸化鉄粒子を常法により濾過した後、洗浄、乾燥した。得られた磁性酸化鉄粒子の一次粒子は、凝集して凝集体を形成しているので、ミックスマシーナを使用して該凝集体を解砕して磁性酸化鉄粒子を一次粒子にするとともに、磁性酸化鉄粒子の表面を平滑にし、表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄粒子(a)を得た。磁性酸化鉄粒子の平均粒径は0.21 $\mu m$ であった。

【0283】磁性酸化鉄粒子(b)、(c)の製造  
ケイ酸ソーダの添加量を変える以外は、磁性酸化鉄粒子(a)の製造と同様にして、磁性酸化鉄粒子(b)と(c)を得た。

【0284】磁性酸化鉄粒子(d)の製造  
磁性酸化鉄粒子(c)と同様にして得た磁性酸化鉄粒子の凝集体をピンミルを使用して一次粒子に解砕して磁性酸化鉄粒子(d)を得た。該磁性酸化鉄粒子(d)は、該磁性酸化鉄粒子(c)と比較して、平滑度が低く、BET比表面積の値は大きかった。

【0285】磁性酸化鉄粒子(e)~(g)の製造  
磁性酸化鉄粒子(c)の濾過工程前にスラリー液中に硫



酸アルミニウムを所定量加え、pHを6~8の範囲に調整して、水酸化アルミニウムとして、磁性酸化鉄粒子の表面処理を行った以外は、同様にして磁性酸化鉄粒子(e)~(g)を得た。

【0286】磁性酸化鉄粒子(h), (i)の製造  
磁性酸化鉄粒子(a)の第一段階の反応時に任意の量のケイ酸ソーダを投入し、pHを8~10の範囲に調整すること以外は、磁性酸化鉄粒子(a)の製造と同様にして磁性酸化鉄粒子(h)と(i)を得た。

【0287】磁性酸化鉄粒子(j), (k)の製造  
磁性酸化鉄粒子(a)の第一段階に所定の量のケイ酸ソーダを投入し、更に、投入する水酸化ナトリウム水溶液を $\text{Fe}^{2+}$ に対し1.00当量を超える様に添加し、pHを変えることにより、磁性酸化鉄粒子(j)と(k)を得た。

【0288】磁性酸化鉄粒子(l)の製造  
硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有率が、1.8%となるようにケイ酸ソーダを添加した後、鉄イオンに対して1.0~1.1当量の水酸化アルカリ水溶液を混合し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

【0289】次いで、水溶液のpHを9に維持しながら、温度85℃において空気を通気して、酸化反応をす

ることにより、ケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成した。さらに、この懸濁液に当初のアルカリ量(ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び水酸化アルカリのナトリウム成分)に対し、1.1当量となるように硫酸第一鉄水溶液を加えた後、溶液のpHを8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期にpHを弱アルカリ側になるように調整し、磁性酸化鉄粒子を得た。

【0290】生成した磁性酸化鉄粒子を常法により、洗浄、口過、乾燥し、次いで凝集している磁性酸化鉄粒子をハンマーミルにより解砕処理し、磁性酸化鉄粒子(1)を得た。

【0291】磁性酸化鉄粒子(m)の製造  
BET比表面積 $6.8\text{m}^2/\text{g}$ の球状磁性酸化鉄粒子に、BET比表面積 $400\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ微粉体0.8重量%をミックスマラーによって混合し、磁性酸化鉄粒子(m)を得た。

【0292】なお、上記製造例並びに比較製造例で得られた磁性酸化鉄粒子(a)~(m)の呈する諸特性を表1にまとめる。

【0293】

【表1】

磁性酸化鉄粒子の諸特性

磁性酸化鉄粒子	磁性酸化鉄 粒子の平均 粒径( $\mu\text{m}$ )	ケイ素元素 含有率 (%)	最表面 Fe/Si比 (XPS)	平滑度	嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	BET比 表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	7元素 含有率 (%)	最表面 Fe/Al比 (XPS)	全細孔容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	ミクロン 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メソ 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	吸脱着等 温度の ヒステリシスの 有無	水分量
(a)	0.21	1.09	1.8	0.53	1.10	10.0	-	-	$1.1 \times 10^{-3}$	4.8	5.3	無	0.92
(b)	0.19	1.82	1.2	0.41	1.12	14.6	-	-	$1.5 \times 10^{-3}$	7.2	7.3	無	1.05
(c)	0.20	0.48	3.5	0.65	1.00	8.7	-	-	$8.2 \times 10^{-3}$	3.7	3.9	無	0.54
(d)	0.20	0.48	3.5	0.65	0.83	9.9	-	-	$1.2 \times 10^{-3}$	4.3	6.4	無	0.94
(e)	0.21	0.80	2.4	0.60	1.10	9.1	0.25	1.40	$1.1 \times 10^{-3}$	5.0	5.3	無	0.88
(f)	0.21	0.80	2.4	0.59	1.11	9.3	0.05	8.7	$1.3 \times 10^{-3}$	5.2	6.2	無	0.87
(g)	0.21	0.80	2.4	0.52	1.12	10.5	1.52	0.32	$1.2 \times 10^{-3}$	4.9	5.9	無	0.98
(h)	0.21	1.68	1.2	0.29	0.75	18.9	-	-	$1.9 \times 10^{-3}$	9.8	9.9	有	1.12
(i)	0.25	0.87	1.3	0.31	0.81	14.8	-	-	$1.5 \times 10^{-3}$	7.8	7.2	有	1.03
(j)	0.21	0.25	4.2	0.81	1.06	6.8	-	-	$6.9 \times 10^{-3}$	3.2	3.6	無	0.37
(k)	0.20	2.40	0.9	0.28	0.60	20.4	-	-	$2.2 \times 10^{-3}$	11.3	9.3	有	1.17
(l)	0.21	1.80	0.8	0.24	0.49	23.0	-	-	$2.5 \times 10^{-3}$	12.5	10.5	有	1.20
(m)	0.23	0.80	0.1	0.51	1.04	9.7	-	-	$1.1 \times 10^{-3}$	4.7	5.0	無	1.10

【0294】〔磁性酸化鉄粒子の表面被覆処理の実施例〕

磁性酸化鉄粒子(a)の表面被覆処理の実施例

磁性酸化鉄粒子(a)100重量部とシリル化剤としてデシルトリメトキシシラン0.3重量部をシンプソン・ミックスマーラーに投入し、50~60℃の温度範囲で45分間作動することにより、該磁性酸化鉄粒子(a)

の粒子表面を該シリル化剤で被覆処理を施し、本発明の磁性粒子粉末(A)を得た。

【0295】得られた磁性粒子粉末(A)のBET比表面積は9.8( $\text{m}^2/\text{g}$ )、嵩密度は、1.15( $\text{g}/\text{cm}^3$ )であり、処理前の磁性酸化鉄粒子(a)の呈する値とほぼ同等であった。また、磁気特性にも変化は見られなかった。

【0296】磁性酸化鉄粒子(b)～(m)の表面被覆処理の実施例

磁性酸化鉄粒子(b)～(m)、反応性を有する表面改質剤の種類、及び、添加量、更に、処理装置の種類、及び、条件を種々変化させ、本発明の磁性粒子粉末(B)～(M)を得た。

【0297】この時の主要製造条件と得られた磁性粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0298】

【表2】

磁性粒子粉末の主要製造条件と諸特性

磁性粒子粉末	磁性酸化鉄粒子 (処理母体)	反応性を有する表面改質剤		粒子表面の被覆条件			処理後の粉体特性	
		種類	添加量 (重量部)	装置	温度 (℃)	時間 (分)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )
(A)	(a)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	50～80	45	9.9	1.13
(B)	(b)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	50～80	45	14.3	1.15
(C)	(c)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	8.2	1.03
(D)	(d)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	9.7	0.89
(B-1)	(e)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	50～80	45	9.0	1.08
(B-2)	(e)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.08	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	9.3	1.10
(B-3)	(e)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	2.0	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	8.0	1.20
(B-4)	(e)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	8.9	1.15
(B-5)	(e)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	30	45	9.2	1.09
(F)	(f)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	50～80	45	9.1	1.15
(G)	(g)	シリル化剤(カルボトリスチレン)	0.3	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	10.9	1.18
(H)	(h)	エチルセリルジエーテル (信越化学工業、GE-105)	1.0	ソノテック・ミックスマラー	50～80	45	14.8	0.95
(I-1)	(i)	γ-ジブチルアミン (アール・エム・シー)	1.0	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	14.0	1.04
(I-2)	(i)	γ-ジブチルアミン (アール・エム・シー)	1.0	ハンシェルミキサー	25～30	5	14.3	0.85
(J)	(j)	γ-ジブチルアミン (アール・エム・シー)	1.0	ソノテック・ミックスマラー	50～80	45	8.5	1.08
(K)	(k)	γ-ジブチルアミン (アール・エム・シー)	1.0	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	19.5	0.69
(L)	(l)	γ-ジブチルアミン (アール・エム・シー)	1.0	ソノテック・ミックスマラー	50～60	45	21.0	0.77
(M)	(m)	γ-ジブチルアミン (アール・エム・シー)	1.0	ソノテック・ミックスマラー	50～80	45	9.4	1.16

【0299】次に、本発明に用いられるワックス成分の

内容をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に

表3にまとめる。

【0300】すなわち、 $C_{50}$ の高級アルコールを75wt%含有するポリエチレンワックス<A>、 $C_{30}$ の高級アルコールを62wt%含有するポリプロピレンワックス<B>、 $C_{50}$ の高級脂肪酸を67wt%含有するポリエチレンワックス<C>、アーゲ法より合成された炭化水素を分別することにより得られたワックス<D>、チーグラー触媒により低圧重合した炭化水素を分別する

ことにより得られたワックス<E>、 $C_{22}$ の高級アルコールを主成分とするワックス<a>、ポリエチレンの熱分解より得られたワックス<b>、及び、ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス<c>である。

【0301】

【表3】

ワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

ワックス成分	DSC データ			GPC データ			内 容
	昇温時 対応吸熱 ピーク温度 (℃)	降温時 最大発熱 ピーク温度 (℃)	温度差	Mw	Mn	Mw/Mn	
< A >	99	96	3	870	440	1.98	構造式が $CH_3(CH_2)_{49}CH_2OH$ で代表される高級アルコールを75wt%含有するポリエチレンワックス
< B >	78	74	4	520	240	2.17	構造式が $CH_3(CH_2)_{29}CH_2OH$ で代表される高級アルコールを62wt%含有するポリプロピレンワックス
< C >	106	97	9	910	340	2.68	構造式が $CH_3(CH_2)_{49}COOH$ で代表される高級脂肪酸を67wt%含有するポリエチレンワックス
< D >	115	111	4	1300	990	1.31	アーゲ法より合成された炭化水素より分別されたワックス
< E >	127	120	7	2050	1350	1.51	チーグラー触媒により低圧重合した炭化水素より分別されたワックス
< a >	68	64	4	400	180	2.22	構造式が $CH_3(CH_2)_{21}CH_2OH$ で代表される高級アルコール系ワックス
< b >	125	113	12	3200	750	4.27	ポリエチレンの熱分解より得られたワックス
< c >	140	100	40	7100	170	4.18	ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス

【0302】[結着樹脂の製造例] 本発明の磁性トナーに好適な結着樹脂(樹脂組成物)の製造例を述べる。

【0303】樹脂組成物の製造例1

低分子量重合体(L-1)の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0304】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子量重合体(L-1)溶液を得た。

【0305】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-1)を分析

したところ、 $M_w=8,500$ 、 $M_n=4,300$ 、 $P\text{-}M_w=7,000$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$ であった。

【0306】高分子量重合体(H-1)の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジビニルベンゼン0.005重量部、及び、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン(10時間半減期温度;  $92^\circ\text{C}$ )0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、懸濁液とした。

【0307】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド(10時間半減

期温度；72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0308】反応終了後の懸濁液に、得られた高分子量重合体（H-1）の酸価（AV=8.0）の2倍当量のNaOH水溶液を投入し、2時間撹拌を行った。

【0309】該高分子量重合体（H-1）を分別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=180万、Mn=11万、PMw=120万、Tg=60℃であった。

#### 【0310】バインダーの製造

4つ口のフラスコ内に、キシレン100重量部、上記高分子量重合体（H-1）30重量部、前記ワックス成分A（代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ で表される高級アルコール系ワックス）7重量部とを投入し、昇温して還流下で撹拌し、予備溶解を行う。この状態で12時間保持した後、高分子量重合体（H-1）とワックス成分Aとの均一な予備溶解液（Y-1）を得た。この予備溶解液中の固形分のTgは55℃であった。

【0311】上記予備溶解液（Y-1）と該低分子量重合体（L-1）の均一溶液280重量部を還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物（I）を得た。該樹脂組成物（I）の分子量を測定したところ、7,000と115万にピークを有し、Mw/Mnは49、Tgは57℃であった。

【0312】また、該樹脂組成物（I）の揮発成分量は、0.13重量%、残留キシレン量は990ppm、未反応スチレン量は80ppmであった。

【0313】更に、この樹脂組成物の薄片をビデオマイクロスコープ（ウイルソン社製）で観察したところ、再凝集もなく非常に良好な分散が確認された。

#### 【0314】樹脂組成物の製造例2

##### バインダーの製造

4つ口フラスコ内に、キシレン100重量部、上記高分子量重合体（H-1）30重量部を投入し、昇温して還流下で12時間撹拌し、高分子量重合体（H-1）の均一な溶解液を得た。

【0315】上記溶解液を上記該低分子量重合体（L-1）の均一溶液280重量部と還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物（II）を得た。

【0316】該樹脂組成物（II）の分子量を測定したところ、7,000と105万にピークを有し、Mw/Mnは49、Tgは60℃であった。

【0317】また、該樹脂組成物（II）の揮発成分量は、0.22重量%、残留キシレン量は1,700ppm、未反応スチレン量は300ppmであった。

#### 【0318】樹脂組成物の製造例3

##### 低分子量重合体（L-2）の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0319】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン70重量部とジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子量重合体（L-2）溶液を得た。

【0320】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体（L-2）を分析したところ、Mw=3,500、Mn=2,500、PMw=3,000、Tg=60℃であった。

#### 【0321】高分子量重合体（H-2）の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、ジビニルベンゼン0.001重量部、及び、1,1-ビス（ジ-tert-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（10時間半減期温度；90℃）0.1重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。

【0322】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減期温度；72℃）0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0323】該高分子量重合体（H-2）を分別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

#### 【0324】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子量重合体（H-2）の溶解液を調製し、該低分子量重合体（L-2）溶液280重量部と還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物（III）を得た。

【0325】該樹脂組成物（III）の分子量を測定したところ、3,100と81万にピークを有し、Mw/Mnは49、Tgは58℃であった。

【0326】また、該樹脂組成物（III）の揮発成分量は、0.27重量%、残留キシレン量は1,900ppm、未反応スチレン量は390ppmであった。

#### 【0327】樹脂組成物の製造例4

##### バインダーの製造

4つ口フラスコ内にキシレン300重量部を投入し、撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、還流温度まで昇温させた。

【0328】同温度で還流状態を保ちながらスチレン44重量部、アクリル酸-n-ブチル6重量部、及び、1,1-ビス（ジ-tert-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン2重量部の混合液を

3時間かけて滴下した後、2時間重合させた。その後、新たにスチレン20重量部、アクリル酸-n-ブチル5重量部、更に、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3重量部を添加し、追加重合を行った後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してトナー用樹脂組成物(IV)を得た。

【0329】トナー用樹脂組成物(IV)を分析したところ、25,000にピークを有し、16万にショルダーを形成し、 $M_w/M_n$ は17、 $T_g$ は60℃であった。

【0330】また、該樹脂組成物(IV)の揮発量成分は、0.39重量%、残留キシレン量は2,700ppm、未反応スチレン量は900ppmであった。

#### 【0331】樹脂組成物の製造例5 バインダーの製造

4つ口フラスコ内に脱気水300重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前記低分子量重合体(L-2)40重量部、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル24重量部、ジビニルベンゼン1重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド4重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0332】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持し、パール状の樹脂組成物(V)を得た。

【0333】該樹脂組成物(V)の分子量を測定したところ、3,000にピークを有し、11万にショルダーを形成し、 $M_w/M_n$ は23、 $T_g$ は63℃であった。

【0334】また、該樹脂組成物(V)の揮発成分量が0.5重量%であった為、水蒸気蒸留と減圧乾燥を繰返し、揮発成分量が0.04重量%、未反応スチレン160ppm、ベンズアルデヒド量は30ppmにした。

#### 【0335】樹脂組成物の製造例6 低分子量重合体(L-3)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸n-ブチル23重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

【0336】この重合体液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-3)を分析したところ、 $M_w=35,000$ 、 $M_n=20,000$ 、 $PM_w=30,000$ 、 $T_g=58℃$ であった。

【0337】高分子量重合体(H-3)の合成  
4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0338】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間

保持して重合を完了した。

【0339】該高分子量重合体(H-3)を分別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=96万$ 、 $M_n=45万$ 、 $PM_w=60万$ 、 $T_g=60℃$ であった。

#### 【0340】バインダーの製造

4つ口フラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)70重量部、高分子量重合体(H-3)30重量部を投入し、昇温して還流下で12時間攪拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕して樹脂組成物(i)を得た。

【0341】該樹脂組成物(i)の分子量を測定したところ、30,500と55万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は30、 $T_g$ は60℃であった。

【0342】また、該樹脂組成物(i)の揮発量成分は、0.50重量%、残留キシレン量は3,900ppm、未反応スチレン量は700ppmであった。

#### 【0343】樹脂組成物の製造例7 低分子量重合体(L-4)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

【0344】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-4)を分析したところ、 $M_w=20,000$ 、 $M_n=8,000$ 、 $PM_w=10,000$ 、 $T_g=58℃$ であった。

【0345】高分子量重合体(H-4)の合成  
4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0346】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持して重合を完了した。

【0347】該高分子量重合体(H-4)を分別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=70万$ 、 $M_n=30万$ 、 $PM_w=40万$ 、 $T_g=60℃$ であった。

#### 【0348】バインダー製造

4つ口フラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)70重量部、高分子量重合体(H-3)30重量部を投入し、昇温して還流下12時間攪拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕して樹脂組成物(ii)を得た。

【0349】該樹脂組成物(ii)の分子量を測定したところ、30,500と30万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は30、 $T_g$ は60℃であった。

【0350】また、該樹脂組成物(ii)の揮発量成分は、0.37重量%、残留キシレン量は2,400ppm

m、未反応スチレン量は550ppmであった。

#### 【0351】樹脂組成物の製造例8

高分子量重合体(H-5)の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0352】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、70℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に4時間保持した後、再度昇温して80℃で36時間保持して重合を完了した。

【0353】該高分子量重合体(H-5)を分別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=120$ 万、 $M_n=5$ 万、 $PM_w=105$ 万、 $T_g=60$ ℃であった。

#### 【0354】バインダーの製造

4つ口フラスコ内に、トルエン900重量部、上記高分子量重合体(H-5)150重量部、及び、前記ワックス成分a(代表される構造式が $CH_3(CH_2)_{18}CH_2OH$ で表される高級アルコール系ワックス)90重量部

を投入し、攪拌しながらフラスコ内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0355】この還流下で、スチレン310重量部、アクリル酸-n-ブチル40重量部、及びアゾビスイソチロニトリル3重量部を溶解した混合物を2.5時間かけて滴下しながら溶液重合を行った。

【0356】更に4時間重合を行った後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して樹脂組成物(iii)を得た。

【0357】該比較用樹脂組成物(iii)の分子量を測定したところ、19900と101万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は29、 $T_g$ は53℃であった。

【0358】また、該樹脂組成物(iii)の揮発量成分は、0.57重量%、残留キシレン3,900ppm、未反応スチレン量は1,400ppmであった。

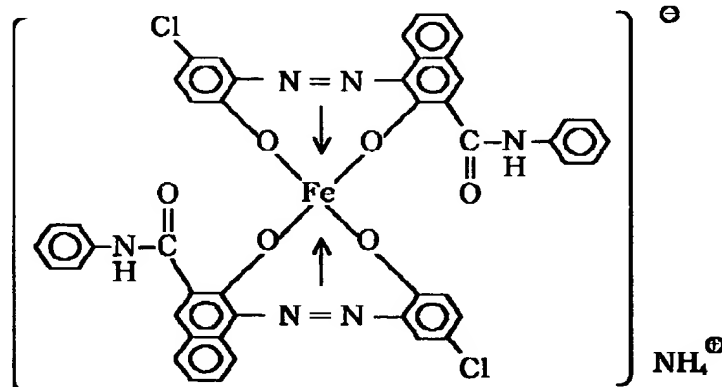
【0359】[トナー製造例、及び、比較製造例]本発明の磁性トナーの製造例、並びに比較製造例について述べる。

#### 【0360】

##### トナーの製造例1

- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末(d) 100重量部
- ・樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物(I) 100重量部
- ・負荷電性制御剤(下記構造式で示されるモノアゾ系鉄錯体) 2重量部

#### 【0361】【化21】



【0362】上記混合物を、130℃に加熱された二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉砕粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径( $D_4$ )が5.4 $\mu m$ である負帯電性磁性トナー分級粉を得た。また、個数粒度分布における3.17 $\mu m$ 以下の粒子の存在割合(N)は22%であった。

【0363】この磁性トナー分級粉100重量部と、ジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラン処理し、次いでジメチルシリコンオイル処理を行

った疎水性シリカ微粉体(BET300 $m^2/g$ )1.5重量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明の磁性トナー(1)を調製した。該磁性トナーの空隙率は0.62であった。

【0364】該磁性トナー(1)を分析したところ、 $P_1M_w=7000$ 、 $P_2M_w=88$ 万、分子量1000以下の面積%=7.0%、分子量100万以上の面積%=15.6%であった。また、THF不溶分=1.5重量%で、揮発成分の含有量=0.016重量%であった。

【0365】トナー製造例2、3、並びに、比較製造例1

分級時の製造条件を変える以外、前記トナーの製造例1と同様にして本発明の磁性トナー(2)、(3)、並びに、比較用磁性トナー(33)を調製した。

【0366】上記で得られた磁性トナー(1)～  
(3)、及び、比較用磁性トナー(33)の処方内容と  
諸特性を表4にまとめる。

【0367】  
【表4】

トナーの処方内容、及び、諸特性

	トナー No.	処方内容			粒度分布		空隙率
		磁性粒子 粉末	樹脂 組成物	ワックス 成分	重量平均径 D <sub>w</sub> ( $\mu$ m)	3.17 $\mu$ m 以下の 存在割合N (個数%)	
製造例1	(1)	(d)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.4	22	0.62
製造例2	(2)	(d)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	3.6	88	0.68
製造例3	(3)	(d)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	6.4	5	0.52
比較製造例1	(33)	(d)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	6.9	25	0.60

【0368】トナーの製造例4～21  
前記磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末  
(A)～(M)を用いた以外、前記のトナー製造例1と  
同様にして本発明の磁性トナー(4)～(21)を調製  
した。

【0369】上記で得られた磁性トナー(4)～(2  
1)の処方内容と諸特性を表5にまとめる。  
【0370】  
【表5】

トナーの処方内容、及び、諸特性

	トナー No.	処方内容			粒度分布		空隙率
		磁性粒子 粉末	樹脂 組成物	ワックス 成分	重量平均径 D <sub>w</sub> ( $\mu$ m)	3.17 $\mu$ m 以下の 存在割合N (個数%)	
製造例4	(4)	(A)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.4	22	0.62
製造例5	(5)	(B)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.5	19	0.63
製造例6	(6)	(C)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.6	17	0.59
製造例7	(7)	(D)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.5	20	0.64
製造例8	(8)	(E-1)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.7	22	0.63
製造例9	(9)	(E-2)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.6	21	0.61
製造例10	(10)	(E-3)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.4	23	0.59
製造例11	(11)	(E-4)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.7	22	0.60
製造例12	(12)	(E-5)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.8	24	0.62
製造例13	(13)	(F)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.9	25	0.66
製造例14	(14)	(G)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.8	24	0.68
製造例15	(15)	(H)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.9	27	0.67
製造例16	(16)	(I-1)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.6	17	0.58
製造例17	(17)	(I-2)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.6	18	0.59
製造例18	(18)	(J)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.8	19	0.59
製造例19	(19)	(K)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	5.8	20	0.61
製造例20	(20)	(L)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	6.2	20	0.50
製造例21	(21)	(M)	(I)	予め(I)中に <A>を添加	6.1	21	0.51

【0371】

トナーの製造例22

- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末 100重量部
- ・樹脂組成物の製造例2で得られた樹脂組成物(I1) 100重量部



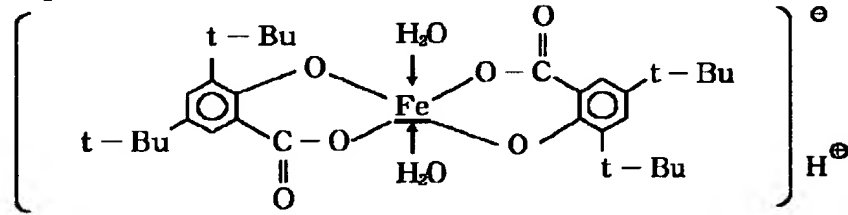
・前記表3のワックス成分<A>

・負荷電性制御剤(下記構造式で示されるサリチル酸系鉄錯体)

7重量部

2重量部

【0372】【化22】



【0373】上記混合物を前記トナーの製造例1と同様にして、重量平均径(D<sub>4</sub>)5.5μmの磁性トナー分級粉を得た。また、個数粒度分布における3.17μm以下の粒子の存在割合(N)は18%であった。

【0374】該磁性トナー分級粉100重量部とジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラザン処理し、次いでジメチルシリコンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体(BET200m<sup>2</sup>/g)1.5重量部とソープフリー重合により得られたスチレン-アクリル系微粒子(平均粒径0.05μm)0.03重量部とをヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明の磁性トナー(22)を調製した。該磁性トナー(22)の空

隙率は0.58であった。

【0375】トナー製造例23~32

前記の樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物(I)~(V)、並びに、(i)~(iii)の各々100重量部を用いた以外、前記のトナーの製造例22と同様にして本発明の磁性トナー(23)~(32)を調製した。

【0376】上記で得られた磁性トナー(22)~(32)の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

【0377】

【表6】

トナーの処方内容、及び、諸特性

	トナーNo.	処方内容			分子量分布				THF不溶分(重量%)	揮発成分(重量%)	粒度分布		空隙率
		磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	P.Mw	P.Mw	分子量1000以下(%)	分子量100万以上(%)			重量平均径D <sub>4</sub> (μm)	3.17μm以下の存在割合(N)(%)	
製造例22	(22)	(B-4)	(II)	<A>	7000	73万	7.0	12.0	1.0	0.020	5.5	18	0.58
製造例23	(23)	(B-4)	(II)	<B>	7000	70万	7.0	12.4	1.2	0.044	5.6	17	0.57
製造例24	(24)	(B-4)	(II)	<C>	7000	75万	7.0	13.8	1.5	0.084	5.2	19	0.61
製造例25	(25)	(B-4)	(III)	<A>	3000	50万	13.7	3.8	1.8	0.063	5.8	20	0.66
製造例26	(26)	(B-4)	(III)	<D>	3000	50万	13.5	3.7	1.4	0.080	5.9	19	0.54
製造例27	(27)	(B-4)	(IV)	<E>	25000	14万(91.7%)	3.3	1.2	2.3	0.098	6.1	22	0.52
製造例28	(28)	(B-4)	(V)	<D>	3000	162万	9.8	23.6	4.0	0.014	6.3	11	0.68
製造例29	(29)	(A)	(i)	<a>	30000	25万	2.7	2.4	0	0.130	6.2	15	0.51
製造例30	(30)	(A)	(ii)	<b>	10000	21万	7.5	0.8	0	0.095	6.2	19	0.52
製造例31	(31)	(A)	(ii)	<c>	10000	18万	8.5	0	0	0.049	6.4	22	0.49
製造例32	(32)	(A)	(iii)	<a>	20000	45万	17.0	6.6	1.7	0.098	6.7	21	0.48

P.Mw: 低分子量領域でのピーク分子量

P.Mw: 高分子量領域でのピーク分子量

【0378】[現像スリーブの製造例、並びに、比較製造例]本発明の画像形成方法に用いられるトナー担持体(現像スリーブ)の製造例について述べる。

【0379】現像スリーブの製造例1~4

ケイ素、鉄、マンガン等が微量含有されたアルミニウム合金の板体から絞りしごき法(Drawing & Ironing法)によりアルミニウム製のスリーブを作製した。この際、しごき工程でのダイスの硬度、表面粗

さ、形状と潤滑油のグレードを種々変えることで、表面粗さ形状の異なる現像スリーブ1~4を得た。

【0380】現像スリーブの比較製造例

上記現像スリーブの製造例4で得られた現像スリーブ4の表面をサンドペーパー法により追加工し、比較用現像スリーブを得た。

【0381】尚、上記現像スリーブの製造例1~4、並びに、比較製造例で得られた現像スリーブ1~4、並び

に、比較用現像スリーブの呈する表面粗さ形状を表7に  
まとめる。

【表7】

【0382】

現 像 ス リ ー プ の 表 面 粗 さ 形 状

	現像スリーブ No.	中心線平均粗さ Ra ( $\mu\text{m}$ )	平面の面積 占有率 (%)	平均ピッチ $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	十点平均粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )
製造例1	現像スリーブ1	0.22	78	195.6	2.0
製造例2	現像スリーブ2	0.46	49	133.9	3.6
製造例3	現像スリーブ3	0.79	20	62.8	6.8
製造例4	現像スリーブ4	1.47	6	1.2	12.9
比較製造例	比較用現像スリーブ	1.62	3	0.3	1.5

【0383】[実施例、並びに、比較例]本実施例中では、市販のレーザービームプリンターLBP-PX、並びに、LBP-EX（共にキヤノン社製）を以下に示す様に改造し、再設定して用いた。

【0384】実施例1～3、並びに、比較例1  
評価機として、LBP-PXを改造して用いた。即ち、図9において、一次帯電ローラー11としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体上にレーザー露光（600dpi）により暗部電位 $V_D = -600\text{V}$ 、明部電位 $V_L = -150\text{V}$ を形成した。

【0385】トナー担持体16としてスリーブ製造例3の現像スリーブ3を使用し、次いで、露光ドラム10（直径24mm）と該現像スリーブ3との間隙（S-D間）を300 $\mu\text{m}$ とし現像磁極800ガウス、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長10mmのウレタンゴム製ブレード18を6g/cmの線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -400\text{V}$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1200\text{V}$ 、周波数1800Hzを用いた。

【0386】また、加熱定着装置Hの、加熱体21の検温素子21dの表面温度は130℃、加熱体21-シリコンゴムの発泡体を下層に有するスポンジ加圧ローラー23間の総圧は4kg、加圧ローラーとフィルムとのニップは4mmとし、定着フィルム22には、転写材との接触面にPTFE（高分子量タイプ）に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ40 $\mu\text{m}$ の耐熱性ポ

リイミドフィルムを使用した。

【0387】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）、低温低湿（15℃、10%RH）及び、高温高湿（30℃、80%RH）環境下、6枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例1～3、並びに、比較製造例1で得られた磁性トナー（1）～（3）、及び、比較用磁性トナー（33）の各々を逐次補給しながら連続モード（すなわち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0388】また、同時に、用いた画像形成装置と上記現像剤とのマッチングについて評価した。

【0389】実施例4、5並びに、比較例2、3  
弾性ブレードの自由長を種々変えることにより、現像スリーブ上のトナーコート量を調整した後、現像スリーブ面の静電潜像担持体面との移動速度比を変更した以外、前記実施例1と同様にして評価した。

【0390】以上の評価結果を表8、9にまとめる。

【0391】実施例6～23

前記のトナー製造例4～21で得られた磁性トナー（4）～（21）を用いた以外、前記実施例1と同様にして評価した。

【0392】以上の評価結果を表10、11にまとめる。

【0393】

【表8】

## プリントアウト画像評価結果

	トナー No.	常 温 常 湿							低 温 低 湿							高 温 高 湿						
		画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け	画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け	画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	飛び散り	尾引き	スリープゴースト	中抜け
実施例1	(1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○
実施例2	(2)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	◎	○	○	○	○
実施例3	(3)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○	◎	○	○	◎	○
実施例4	(1)	○	△	△	△	◎	○	○	○	△	○	○	○	△	○	◎	○	○	△	○	○	△
実施例5	(1)	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	△	△	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△
比較例1	(33)	◎	△	△	△	◎	○	◎	◎	○	○	△	△	×	○	◎	△	○	△	×	△	△
比較例2	(1)	△	×	△	△	◎	×	○	△	△	○	○	○	×	○	○	△	○	△	○	△	△
比較例3	(1)	○	△	○	△	△	△	○	○	△	△	×	○	×	○	△	×	×	△	△	×	×

【0394】【表9】

## 画像形成装置マッピング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現 像 スリーブ 表面移動 速 度 比	現像スリーブ		感 光 ドラム 表 面 性	定着フィルム	
				塗布状態	表面性		表面性	固着状況
実施例1	(1)	0.46	1.15	◎	◎	0	◎	◎
実施例2	(2)	0.55	1.15	○	○	0	◎	○
実施例3	(3)	0.40	1.15	○	◎	0	○	◎
実施例4	(1)	0.22	3.00	◎	○	0	◎	◎
実施例5	(1)	0.79	1.07	○	◎	0	◎	◎
比較例1	(33)	0.66	1.15	△	△	0	◎	◎
比較例2	(1)	0.13	6.00	△	×	0	◎	◎
比較例3	(1)	0.95	0.90	△	○	0	◎	◎

【0395】

【表10】

プリントアウト画像評価結果

	ト No.	常 温 常 湿						低 温 低 湿						高 温 高 湿								
		画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ ブ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ ブ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ ブ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け
実施例5	(4)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○
実施例7	(5)	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○
実施例8	(6)	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎
実施例9	(7)	◎	◎	○	○	△	○	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	△	○	◎	◎
実施例10	(8)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	(9)	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例12	(10)	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎
実施例13	(11)	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	○	◎	△	○	◎	◎	○	◎	○	△	○	◎	◎
実施例14	(12)	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例15	(13)	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	○	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	○	○
実施例16	(14)	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	○	○	△	○	○	◎	○	◎	△	△	○	◎	◎
実施例17	(15)	◎	◎	△	△	△	△	◎	○	△	△	△	△	△	◎	○	◎	△	△	△	△	◎
実施例18	(16)	◎	◎	○	△	△	△	○	○	◎	△	△	△	△	◎	○	◎	△	△	△	△	○
実施例19	(17)	○	△	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例20	(18)	○	△	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△
実施例21	(19)	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例22	(20)	◎	○	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例23	(21)	○	○	△	△	△	△	△	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

【0396】【表11】

画像形成装置マッチング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	画像スリーブ		感光 ドラム 表面性	定着フィルム	
			塗布状態	表面性		表面性	固着状況
実施例6	(4)	0.46	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	(5)	0.44	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	(6)	0.49	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	(7)	0.48	◎	◎	◎	◎	◎
実施例10	(8)	0.43	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	(9)	0.42	◎	◎	◎	◎	◎
実施例12	(10)	0.47	◎	◎	◎	◎	◎
実施例13	(11)	0.45	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	(12)	0.45	◎	◎	◎	◎	◎
実施例15	(13)	0.48	△	◎	◎	◎	◎
実施例16	(14)	0.46	△	◎	◎	◎	◎
実施例17	(15)	0.44	△	◎	◎	◎	◎
実施例18	(16)	0.46	△	◎	◎	◎	◎
実施例19	(17)	0.49	△	△	△	◎	◎
実施例20	(18)	0.50	△	△	△	△	◎
実施例21	(19)	0.50	△	△	△	△	△
実施例22	(20)	0.49	△	△	△	◎	◎
実施例23	(21)	0.48	△	△	◎	△	◎

【0397】実施例24～34

評価機として、LBP-EXを改造してを用い、一次帯電ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光（600dpi）により暗部電位 $V_0 = -700V$ 、明部電位 $V_L = -200V$ を形成した。トナー担持体としてスリーブ製造例2の現像スリーブ2を使用し、次いで、感光ドラムと該現像スリーブ2との間隙（S-D間）を300μmとし現像磁極800ガウス、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長8mmのウレタン

ゴム製ブレードを15g/cmの線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -500V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1600V$ 、周波数2200Hzを用いた。また、加熱定着装置の設定温度は150℃とした。

【0398】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）、低温低湿（15℃、10%RH）、及び、高温高湿（30℃、80%RH）環境下、12枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例22～32で得られた磁性トナー（22）～（32）の各々を逐次補給しながら間歇モード（すなわち、

1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、トナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0399】また、同時に、用いた画像形成装置と上記トナーとのマッチングについても評価した。

【0400】以上の評価結果を表12、13にまとめる。

【0401】

【表12】

プリントアウト画像評価結果

	ト No.	常 温 常 湿							低 温 低 湿							高 温 高 湿							定 容 性	耐 オ フ セ ット 性
		画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ フ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ フ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ フ ゴ ー ス ト	中 抜 け		
実施例 24	(22)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 25	(23)	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	◎	◎
実施例 26	(24)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	△	◎	◎	△	◎	◎	◎
実施例 27	(25)	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○
実施例 28	(26)	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	◎	△	
実施例 29	(27)	○	○	○	△	○	◎	○	△	△	△	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	△	△	△
実施例 30	(28)	◎	○	◎	○	○	◎	○	○	○	△	○	○	○	○	◎	△	○	○	○	○	△	△	○
実施例 31	(29)	○	△	△	○	○	◎	○	△	△	△	△	○	○	○	△	△	△	△	○	△	△	△	△
実施例 32	(30)	△	△	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 33	(31)	△	△	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 34	(32)	○	○	△	○	○	○	○	△	△	△	△	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△

【0402】【表13】

画像形成装置マッチング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現像スリーブ		感 光 ド ラ ム 表 面 性	定容フィルム	
			塗布状態	表面性		表面性	固着状況
実施例24	(22)	0.36	◎	◎	◎	◎	◎
実施例25	(23)	0.37	◎	◎	◎	○	○
実施例26	(24)	0.36	◎	◎	◎	◎	◎
実施例27	(25)	0.35	○	○	○	○	○
実施例28	(26)	0.39	○	△	○	○	○
実施例29	(27)	0.33	○	△	△	○	△
実施例30	(28)	0.35	○	○	△	△	○
実施例31	(29)	0.34	△	△	△	△	△
実施例32	(30)	0.36	△	△	△	△	△
実施例33	(31)	0.36	○	△	△	△	△
実施例34	(32)	0.38	△	△	△	○	△

【0403】実施例35～37、並びに、比較例現像スリーブを前記現像スリーブの製造例1、3、4、及び、比較製造例で得られた現像スリーブ1、3、4、及び比較用現像スリーブの各々と交換する以外、前記実施例と同様にプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像の評価と用いた現像スリーブのマッチン

グの評価を行った。

【0404】以上の評価結果を表14、15にまとめる。

【0405】

【表14】

## プ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

	ト No.	現像 スリ No.	常 温 常 温						低 温 低 温						高 温 高 温								
			画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け
実施例 35	(22)	現像スリ-71	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 36	(22)	現像スリ-73	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○
実施例 37	(22)	現像スリ-74	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	◎	○
比較例 4	(22)	比較用 現像スリ-7	◎	○	△	○	△	○	○	◎	◎	×	△	△	△	◎	○	×	△	×	×	○	○

【0406】

【表15】

## 画像形成装置とのマッチング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現像スリーブ	
			塗布状態	表面性
実施例35	(22)	0.29	◎	◎
実施例36	(22)	0.55	◎	◎
実施例37	(22)	0.70	○	◎
比較例4	(22)	1.10	×	○

【0407】実施例38、39

評価機として、上記の実施例24で用いたLBP-EXの改造機に図3のようなリユース機構を取り付け、前記のトナーの製造例22、25で得られた磁性トナー（22）と（25）を用いて同様に評価を行った。

【0408】以上の評価結果を表16、17にまとめる。

【0409】

【表16】

## プ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

	トナー No.	常 温 常 温						低 温 低 温						高 温 高 温								
		画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け	画 像 濃 度	ド ット 再 現 性	画 像 カ プ リ	飛 び 散 り	尾 引 き	ス リ ー プ ゴ ー ス ト	中 抜 け
実施例38	(22)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	(25)	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	◎	○	◎	△	○	○	○	○	○

【0410】【表17】

## 画像形成装置マッチング評価結果

	トナー No.	トナー コート量 w / ρ	現像スリーブ		感 光 ドラ マ 表 面 性	定着フィルム	
			塗布状態	表面性		表面性	固着状況
実施例38	(22)	0.33	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	(25)	0.30	○	○	○	◎	◎

【0411】本発明の実施例、並びに、比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0412】「プリントアウト画像評価」

&lt;1&gt;画像濃度

通常の複写機用普通紙（75 g/m<sup>2</sup>）に所定の枚数の

プリントアウトを終了した時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0413】◎：非常に良好（1.40以上）

○: 良好 (1.35以上、1.40未満)

△: 実用可 (1.00以上、1.35未満)

×: 実用不可 (1.00未満)

#### 【0414】<2>ドット再現性

潜像電界によって電界が閉じ易く、再現しにくい図12に示す様な小径(50 $\mu$ m $\phi$ )孤立ドット画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

#### 【0415】

◎: 非常に良好 (欠損2個以下/100個)

○: 良好 (欠損3~5個/100個)

△: 実用可 (欠損6~10個/100個)

×: 実用不可 (欠損11個以上/100個)

#### 【0416】<3>画像カブリ

「リフレクトメータ」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。

#### 【0417】◎: 非常に良好 (1.5%未満)

○: 良好 (1.5%以上、2.5%未満)

△: 実用可 (2.5%以上、4.0%未満)

×: 実用不可 (4%以上)

【0418】<4>、<5>飛び散り、並びに尾引き  
図13に示すチェッカー模様をプリントアウトし、非画像部分でのトナーの飛び散りや尾引きの様子を目視で評価した。

#### 【0419】◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)

○: 良好 (軽微)

△: 実用可 (ややぼんやりした感じになる)

×: 実用不可 (顕著)

#### 【0420】<6>スリーブゴースト

図14(A)に示した幅aで長さ1のベタ黒の帯状画像Xをプリントアウトした後、図14(B)に示した幅b(>a)で長さ1のハーフトーン画像Yをプリントアウトした際、該ハーフトーン画像上に現われる濃淡差(図14(c)のA、B、Cの部分)を目視で評価した。

#### 【0421】

◎: 非常に良好 (濃淡差が全く見られない)

○: 良好 (BとCで軽微な濃淡差が見られる)

△: 実用可 (A、B、Cの各々で若干の濃淡差が見られる)

×: 実用不可 (顕著な濃淡差が見られる)

#### 【0422】<7>中抜け

図15(a)に示した「鷺」文字パターンを厚紙(128g/m<sup>2</sup>)にプリントした際の文字の中抜け(図15(b)の状態)を目視で評価した。

#### 【0423】◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)

○: 良好 (軽微)

△: 実用可

×: 実用不可 (顕著)

#### 【0424】<8>定着性

定着性は、50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を揩擦し、揩擦前後での画像濃度の低下率(%)で評価した。

#### 【0425】◎: 非常に良好 (5%未満)

○: 良好 (5%以上、10%未満)

△: 実用可 (10%以上、20%未満)

×: 実用不可 (20%以上)

#### 【0426】<9>耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。

【0427】◎: 非常に良好 (未発生), ○: 良好 (ほとんど発生せず)

△: 実用可, ×: 実用不可

#### 【0428】[画像形成装置マッチング評価]

##### <1>現像スリーブとのマッチング

(1) 現像スリーブ上のトナー層の様子(ブロッチ現象の発生の有無)

プリントアウト1000枚目時に現像スリーブ上のトナー層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0429】◎: 非常に良好 (現像スリーブ上にトナーの塗布ムラがない)

○: 良好 (軽微な塗布ムラが見られるが、画像への影響はない)

△: 実用可 (塗布ムラが発生しているが、画像への影響は軽微であった)

×: 実用不可 (著しい塗布ムラが発生し、画像に悪影響を与えている)

【0430】(2) 現像スリーブ表面の残留トナーの固着

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

#### 【0431】◎: 非常に良好 (未発生)

○: 良好 (ほとんど発生せず)

△: 実用可 (固着があるが、画像への影響が少ない)

×: 実用不可 (固着が多く、画像ムラを生じる)

#### 【0432】<2>感光ドラムとのマッチング

感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

#### 【0433】◎: 非常に良好 (未発生)

○: 良好 (わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)

△: 実用可 (固着や傷があるが、画像への影響が少ない)

×: 実用不可 (固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)

#### 【0434】<3>定着装置とのマッチング

定着フィルム表面の様子を観察し、その耐久性を評価した。

【0435】(1) 表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で評価した。

【0436】◎：非常に良好（未発生）， ○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可， ×：実用不可

【0437】(2) 残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で評価した。

【0438】◎：非常に良好（未発生）， ○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可， ×：実用不可

【0439】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、上記構成の画像形成方法を用いることで、高画像濃度、静電潜像の忠実再現を保持しつつ、環境安定性に優れ、画像カブリや中抜け、更にはブロッチ現象やスリーブゴースト現象の発生を未然に防ぎ、高品位な画像を長期にわたり形成することが出来る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
			G03G 9/08	321
				365